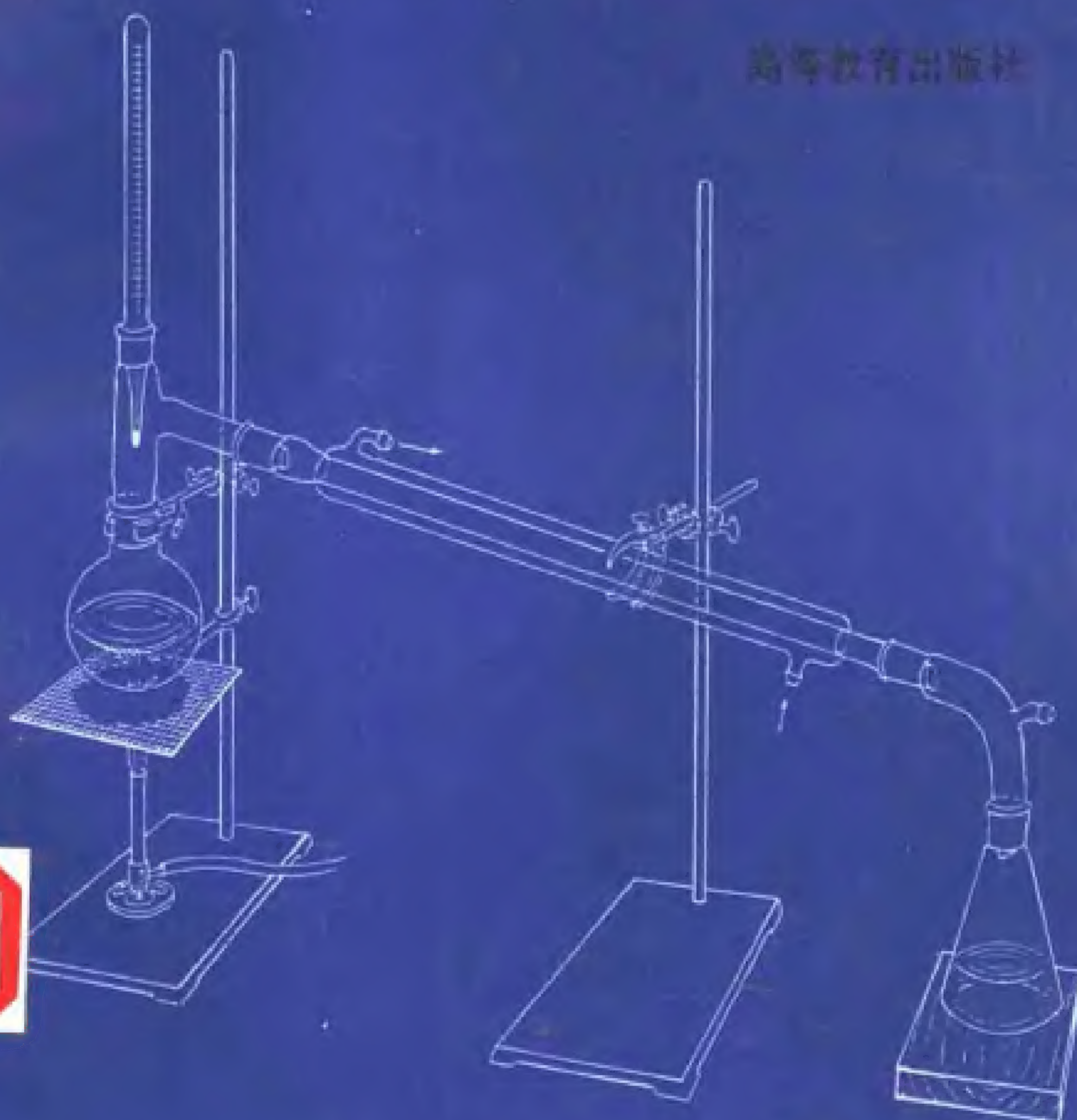
高等学校教材

有机化学实验

（第二版）

兰州大学　复旦大学
化学系有机化学教研室　编
王清廉　沈凤嘉　修订

高等教育出版社



高等学校教材

有机化学实验

（第二版）

兰州大学
复旦大学 化学系有机化学教研室编

王清廉　沈凤嘉　修订


C600812

高等教育出版社

(京)112号

内容提要

本书是兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室编写的《有机化学实验》一书的修订版。

全书分五部分：①有机化学实验的一般常识；②有机化合物的物理性质及结构鉴定；②有机化合物的分离和提纯，列入了12个基本操作训练内容；④有机化合物的制备。列入了75个实验，涉及到有机化学重要的有代表性的典型的反应和反应类型，以及近年来出现的新的合成方法与技术；⑤有机化合物的鉴定。书末附有一些常用的数据表及有关知识。

本书可作为综合性大学化学和应化专业的教材，也可供师范院校、工科院校有关专业选用。

责任编辑 岳廷陆

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/兰州大学，复旦大学编；王清廉修订．2版(修订本)—北京：高等教育出版社，1994.4(2000重印)

ISBN 7-04-004605-9

Ⅰ.有… Ⅱ.①兰…②复…③王… Ⅲ.有机化学-实验-高等学校-教材 Ⅳ.062-33

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第01095号

出版发行	高等教育出版社		
社　址	北京市东城区沙滩后街55号	邮政编码	100009
电　话	010—64054588	传　真	010—64014048
网　址	http://www.hep.edu.cn		
经　销	新华书店北京发行所		
印　刷	河北省香河县印刷厂	版　次	1978年8月第1版
开　本	787×1092 1/16		1994年4月第2版
印　张	21.5	印　次	2000年3月第7次印刷
字　数	530 000	定　价	17.30元

第二版前言

由兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室编写的《有机化学实验》一书出版以来，一直被各校广泛采用并受到普遍好评。该书于1987年获国家教委优秀教材一等奖，发行量已超过25万册。鉴于近年来新反应、新技术和新合成方法的不断涌现，以及现代分析手段在有机化学领域中的广泛应用，有机化学实验教学的内容已经发生了较大变化，教学仪器及设备也在不断更新与完善。根据近年来教学改革的实践和使用该教材的学校所反映出的意见和要求，参考近期国内外出版的同类教材，我们对原书进行了修订。修订后的教材基本保持了原书的体系与特色，内容则做了较大的变动与补充，并对原书一些欠准确之处进行了纠正。

本书第一至三部分的内容在原书的基础上选择了理论和实际上必需的有机化学基本知识和基本操作。理论叙述尽量简明实用，偏重实验方法的讨论；对操作步骤均给予详尽说明，指出学生易出现的错误和问题，希望使学生的基本操作训练能够切实得到加强，并强调了安全操作在实验室工作中的重要性。考虑到目前大多数学校教学安排的实际情况，基本操作训练的大部分内容分别安排在相应的章节中，以使学生对操作原理和操作要点做深入了解并获得较深的印象，避免了本书第一版编排上的前后脱节，并作为有机化学实验最初阶段训练的主要内容。

第四部分是合成与制备实验。与原书相比，制备实验的数目由46个增加至75个。合成实验的编选原则，首先是考虑到重要的、有代表性的、典型的有机反应与类型，并兼顾到有机化学出现的新理论、新反应和新技术；其次考虑到安全和减少环境污染，以及药品与试剂是否易得，时间安排是否恰当，是否有利于加强学生的基本操作训练及科学方法的培养等诸方面；同时考虑到实验的趣味性与实用性。本书保留了原书经实践证明是行之有效的大多数实验，并对近年来在教学实践中采用的新实验及改进的合成方法与技术给予了特别关注。编选的实验数量较大，是为了适应不同培养目标（教学和科学研究人才培养基地、化学专业和应化专业等）的特殊要求。

合成与制备实验由三部分组成。第一部分是基本的化学转化，包括了一些典型的反应类型与化合物类型，以传统的训练内容为主。目的是使学生掌握与熟悉基本的操作技术和典型的制备方法。同一制备实验，有些安排了两种不同的实验方法，有利于学生进行对比，并提高他们的兴趣。

基本化学转化之后安排了几组多步骤合成实验，如磺胺药、局部麻醉剂苯佐卡因及苯偶姻的辅酶合成与转化等，使学生在掌握了最基本的操作技术和完成一定数量的典型制备之后，向着合成较复杂的分子方面跨进一步。

考虑到学科发展的趋势，制备与合成的第三部分选编了一些难度较大的新的合成方法与实验技术。如Wittig反应、烯胺在合成中的应用、光化学反应、相转移反应、催化氢化、旋光拆分、有机活性中间体及反应动力学的测定等。这部分内容可根据实际情况加以选用，也可穿插在有关部分。

文献实验在本部分最后一节提出，并列出了一些可供选择的例子。

根据实验独立设课的原则，对各类化合物及典型反应的制备方法均进行了适当的讨论，力

求使本书成为实验教科书而不是单纯地作为实验教材。考虑目前国内化学实验教学的实际状况，实验步骤的叙述和注释较为详细，这对保证实验的有效结果和教学质量是必要的。

作为一门基础课实验，基本操作的训练与合成实验仍然以常量为主。为了节约药品和时间，提高对实验操作的要求，本书缩小了大多数实验的制备规模。固体产物一般保持2g左右，液体产物5—10mL，并选用了个别半微量实验。考虑到目前试剂价格的不断上涨，除多步骤合成外，本书收集的合成实验大多能成龙配套，即前面实验的产物作为后面实验的原料，总共可组合21套（见附录Ⅶ）。教师在组织实验内容时可单独安排，也可采用多步骤合成加以实施。

由于波谱技术已成为鉴定有机化合物的主要手段，本书对典型的化合物大多附有NMR和IR谱图，谱图数量由原书不到10个增加到70多个。希望能结合制备实验给学生提供更多的训练机会，提高他们解析谱图和通过波谱鉴定有机化合物的能力。

尽管仪器分析已成为鉴别有机化合物最重要的手段，但化学分析作为一种简单易行的方法，仍然是有机化学不可缺少的方面，并且是仪器分析无法完全代替的。本书的第五部分较系统地介绍了有机化合物的定性鉴定，增加了系统鉴定方面的内容，并对部分官能团的定性分析内容做了修改。

本书所列实验内容均进行过认真的复核，制备实验的产率是中等程度的学生所能达到的。

本书由王清廉、沈凤嘉修订，具体分工如下：王清廉编写第一至三部分基本操作训练实验内容，第四部分、第五部分和附录。沈凤嘉编写了第一至三部分（除基本操作训练实验外的内容）。本书的仪器装置图由吴海涛同志绘制。

兰州大学化学系有机化学教研室的蒋继宗、焦天权、蔡关兴、顾尚香、李瀛、曹小平、高坤、张炜、虞亚川、涂愿龙等及编者参加了本书实验的复核工作，为本书的编写付出了辛勤的劳动。我们也感谢使用过本书第一版的历届学生，他们的实践和建议使本书得以不断完善。

南开大学、南京大学、四川大学、西北大学、郑州大学等院校的代表参加了本书的审稿，南开大学唐士雄教授担任主审，他们为本书的修订与完善提出了许多宝贵的建议。兰州大学张自义教授、高教出版社对本书的编写给予了热情的指导和鼓励。在此，一并向他们表示衷心的感谢。

本书参考了兄弟院校某些实验内容，谨表谢意。

限于编者水平，本书疏漏和谬误之处在所难免，恳望读者不吝赐教。

编者

一九九二年十月

第一版编者的话

本书是根据一九七七年十月高等学校理科化学类教材会议制定的《有机化学实验》教材编写大纲编写的。供综合大学化学系有机化学基础课实验使用，也可供高等师范院校及其他院校有关专业参考选用。主要内容包括四个方面：有机化学实验的一般知识、基本操作、合成实验和性质试验。

为了使学生牢固地掌握有机化学基本操作技术，一部分重要的基本操作单独安排了实验。大部分操作结合合成实验进行。各校在根据具体情况选择合成实验时，应考虑使学生在必须掌握的基本操作方面有多次练习的机会，同时兼顾反应类型。

由于近年来色谱技术（柱色谱、薄层色谱、气相色谱）和波谱技术（紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱）等在有机化学实验中的广泛应用，因此本书中列入了这两个方面的内容，并在部分实验中增加了光谱解析的思考题。这两部分内容在安排实验时可根据实际情况参考选用。

为了培养学生独立工作能力，本书安排了文献实验。所谓文献实验就是学生在接到题目后，在教师指导下找寻资料，选择合成方法或步骤，进行实验操作，写出工作报告的实验。具体文献实验的题目由各校自己确定。

本书还简单介绍了一些有机化学方面的手册、字典、实验参考书、文献、文摘及其查阅方法，并在最后附有元素原子量、常用酸碱密度、百分组成等附表及常用有机溶剂的纯化方法，以供学生学习和查阅参考。

在本书编写过程中得到了各兄弟院校的鼓励和支持，特别是北京大学、南开大学、南京大学、吉林大学、中山大学、四川大学、北京师范大学等校的同志们向我们提供了他们的工作经验和实验步骤，对此我们衷心地表示感谢。

参加本书编写工作的有兰州大学沈凤嘉、蒋继宗、王清廉和复旦大学吴世晖、谷珉珉、黄乃聚、姚子鹏、张生勇等同志，刘子馨、何慧珠同志参加了本书的绘图工作。

本书初稿于一九七八年五月二十九日至六月六日在苏州召开的《有机化学实验》审稿会上进行了讨论。与会代表对本书提出了许多宝贵的修改意见。全书最后由沈凤嘉、吴世晖等同志整理定稿。

由于时间仓促和我们的水平有限，错误及不妥之处定然不少，请读者批评指正。

兰州大学
复旦大学化学系有机化学教研室

一九七八年六月

目　录

实验须知

有机化学实验教学的目的是训练学生进行有机化学实验的基本技能和基础知识，验证有机化学中所学的理论，培养学生正确选择有机化合物的合成、分离与鉴定的方法以及分析和解决实验中所遇到问题的思维和动手能力。同时它也是培养学生理论联系实际的作风，实事求是、严格认真的科学态度与良好工作习惯的一个重要环节。

安全实验是有机化学实验的基求要求。在实验前，学生必须阅读本书第一部分有机化学实验的一般知识及附录Ⅱ危险化学药品的使用与保存，了解实验室的安全及一些常用仪器设备；在进行每个实验以前还必须认真预习有关实验内容，明确实验的目的和要求，了解实验的基本原理、内容和方法，写好实验预习报告，知道所用药品和试剂的毒性和其它性质，牢记操作中的注意事项，安排好当天的实验。

在实验过程中应养成细心观察和及时记录的良好习惯，凡实验所用物料的质量、体积以及观察到的现象和温度等所有数据，都应立即如实地填写在记录本中。记录本应顺序编号，不得撕页缺号。实验完成后，应计算产率。然后将记录本和盛有产物、贴好标签的样品瓶交给教师核查。

实验台面应该经常保持清洁和干燥，不是立即要用的仪器，应保存在实验柜内。需要放在台面上待用的仪器，也应放得整齐有序。使用过的仪器应及时洗净。所有废弃的固体和滤纸等应丢入废物缸内，绝不能丢入水槽或下水道，以免堵塞。有异臭或有毒物质的操作必须在通风橱内进行。

为了保证实验的正常进行和培养良好的实验室作风，学生必须遵守下列实验室规则。

1. 实验前做好一切准备工作。

2. 实验中应保持安静和遵守秩序。实验进行时思想要集中，操作要认真，不得擅自离开，要安排好时间，按时结束。实验结束后，记录本须经教师签字。

3. 遵从教师的指导，注意安全，严格按照操作规程和实验步骤进行实验。发生意外事故时，要镇静，及时采取应急措施，并立即报告指导教师。

4. 保持实验室整洁。实验时做到桌面、地面、水槽、仪器四净。实验完毕后应把实验台整理干净，关闭所用水、电、煤气。

5. 爱护公物。公用仪器及药品用后立即归还原处。节约水、电、煤气及消耗性药品。严格药品用量。

6. 轮流值日。值日生的职责为整理公用仪器，打扫实验室，清倒废物缸，并协助实验室管理人员检查和关好水、电、煤气及门窗。

第一部分　有机化学实验的一般知识

1.1　实验室的安全　事故的预防与处理

在有机化学实验中，经常要使用易燃溶剂，如乙醚、乙醇、丙酮和苯等；易燃易爆的气体和药品，如氢气、乙炔和金属有机试剂等；有毒药品，如氰化钠、硝基苯、甲醇和某些有机磷化合物等；有腐蚀性的药品，如氯磺酸、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、烧碱及溴等。这些药品若使用不当，就有可能产生着火、爆炸、烧伤、中毒等事故。此外，玻璃器皿、煤气、电器设备等使用或处理不当也会产生事故。但是，这些事故都是可以预防的。只要实验者树立安全第一的思想，认真预习和了解所做实验中用到的物品和仪器的性能、用途、可能出现的问题及预防措施，并严格执行操作规程，就能有效地维护人身和实验室的安全，确保实验的顺利进行。下列事项应引起高度重视，并予切实执行。

1.1.1　实验时的一般注意事项

（1）实验前须做好预习，了解实验所用药品的性能及危害和注意事项。

（2）实验开始前应检查仪器是否完整无损，装置是否正确稳妥。蒸馏、回流和加热用仪器，一定要和大气接通或与大气相接处套一气球①。

（3）实验进行时应该经常注意仪器有无漏气、破裂，反应进行是否正常等情况。

（4）易燃、易挥发物品，不得放在敞口容器中加热。

（5）有可能发生危险的实验，在操作时应加置防护屏或戴防护眼镜、面罩和手套等防护设备。

（6）实验中所用药品，不得随意散失、遗弃。对反应中产生有害气体的实验，应按规定处理，以免污染环境，影响身体健康。

（7）实验结束后要及时洗手，严禁在实验室内吸烟、喝水或吃食品。

（8）玻璃管（棒）或温度计插入塞中时，应先检查塞孔大小是否合适，然后将玻璃切口熔光，用布裹住并涂少许甘油等润滑剂后再缓缓旋转而入。握玻璃管（棒）的手应尽量靠近塞子，以防因玻璃管（棒）折断而割伤皮肤。

（9）要熟悉安全用具如灭火器、砂桶以及急救箱的放置地点和使用方法，并妥加保管。安全用具及急救药品不准移作它用，或挪动存放位置。

1.1.2　火灾、爆炸、中毒及触电事故的预防

（1）实验中使用的有机溶剂大多是易燃的。因此，着火是有机实验中常见的事故。防火的基本原则是使火源与溶剂尽可能离得远些，尽量不用明火直接加热。盛有易燃有机溶剂的容器不得靠近火源。数量较多的易燃有机溶剂应放在危险药品橱内，而不存放在实验室内。

回流或蒸馏液体时应放沸石，以防溶液因过热暴沸而冲出。若在加热后发现未放沸石，则

---

① 用密闭装置蒸馏、回流时，可能因冷凝不好，或产生不易冷凝的气体而使体系内压力加大，导致爆炸。若在与空气相接处加一气球，既可使体系与空气隔绝，又可使体系内压力加大时，使气球膨胀或破裂，而不致发生意外事故。

应停止加热，待稍冷后再放。否则在过热溶液中放入沸石会导致液体突然沸腾，冲出瓶外而引起火灾。不要用火焰直接加热烧瓶，而应根据液体沸点高低使用石棉网、油浴、水浴或电热帽（套）。冷凝水要保持畅通，若冷凝管忘记通水，大量蒸气来不及冷凝而逸出，也易造成火灾。在反应中添加或转移易燃有机溶剂时，应暂时熄火或远离火源。切勿用敞口容器存放、加热或蒸除有机溶剂。因事离开实验室时，一定要关闭自来水和热源。

（2）易燃有机溶剂（特别是低沸点易燃溶剂）在室温时即具有较大的蒸气压。空气中混杂易燃有机溶剂的蒸气达到某一极限时，遇有明火即发生燃烧爆炸。而且，有机溶剂蒸气都较空气的密度大，会沿着桌面或地面飘移至较远处，或沉积在低洼处。因此，切勿将易燃溶剂倒入废物缸中。量取易燃溶剂应远离火源，最好在通风橱中进行。蒸馏易燃溶剂（特别是低沸点易燃溶剂）的装置，要防止漏气，接受器支管应与橡皮管相连，使余气通往水槽或室外。

表 1.1 常用易燃溶剂蒸气爆炸极限

名　　称	沸点/℃	闪燃点/℃	爆炸范围(体积/%)
甲　醇	64.96	11	6.72—36.50
乙　醇	78.5	12	3.28—18.95
乙　醚	34.51	−45	1.85—36.5
丙　酮	56.2	−17.5	2.55—12.80
苯	80.1	−11	1.41—7.10

（3）使用易燃、易爆气体，如氢气、乙炔等时要保持室内空气畅通，严禁明火，并应防止一切火星的发生，如由于敲击、鞋钉磨擦、静电磨擦、马达炭刷或电器开关等所产生的火花。

表 1.2 易燃气体爆炸极限

气	体	空气中的含量（体积/%）
氢气	H_2	4—74
一氧化碳	CO	12.50—74.20
氨	NH_3	15—27
甲烷	CH_4	4.5—13.1
乙炔	$CH\equiv CH$	2.5—80

（4）煤气开关应经常检查，并保持完好。煤气灯及其橡皮管在使用时亦应仔细检查。发现漏气应立即熄灭火源，打开窗户，用肥皂水检查漏气地方。若不能自行解决时，应急告指导老师，马上抢修。

（5）常压操作时，应使全套装置有一定的地方通向大气，切勿造成密闭体系（见1.1.1，(2)注)。减压蒸馏时，要用圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器，不可用锥形瓶，否则可能会发生炸裂。加压操作时（如高压釜、封管等），要有一定的防护措施，并应经常注意釜内压力有无超过安全负荷，选用封管的玻璃厚度是否适当、管壁是否均匀。

（6）有些有机化合物遇氧化剂时会发生猛烈爆炸或燃烧，操作时应特别小心。存放药品时，应将氯酸钾、过氧化物、浓硝酸等强氧化剂和有机药品分开存放。

（7）开启贮有挥发性液体的瓶塞和安瓿时，必须先充分冷却，然后开启（开启安瓿时需用布包裹），开启时瓶口必须指向无人处，以免由于液体喷溅而遭致伤害。如遇瓶塞不易开启时，必须注意瓶内贮物的性质，切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞等。

（8）有些实验可能生成有危险性的化合物，操作时需特别小心。有些类型的化合物具有爆炸性，如叠氮化物、干燥的重氮盐、硝酸酯、多硝基化合物等，使用时须严格遵守操作规程，防止蒸干溶剂或震动。有些有机化合物如醚或共轭烯烃，久置后会生成易爆炸的过氧化合物，须特殊处理后才能应用。

（9）当使用有毒药品时，应认真操作，妥为保管，不许乱放，做到用多少，领多少。实验中所用的剧毒物质应有专人负责收发，并向使用者提出必须遵守的操作规程。实验后的有毒残渣，必须作妥善而有效的处理，不准乱丢。

（10）有些有毒物质会渗入皮肤，因此在接触固体成液体有毒物质时，必须戴橡皮手套，操作后立即洗手。切勿让毒品沾及五官或伤口，例如氰化物沾及伤口后就随血液循环全身，严重者会造成中毒死亡事故。

（11）在反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验，应在通风橱内进行。使用后的器皿应及时清洗。在使用通风橱时，当实验开始后，不要把头伸入橱内。

（12）使用电器时，应防止人体与电器导电部分直接接触，不能用湿的手或手握湿物接触电插头。为了防止触电，装置和设备的金属外壳等都应连接地线。实验完后先切断电源，再将连接电源的插头拔下。

1.1.3 事故的处理和急救

1．火灾

一旦发生了火灾，应保持沉着镇静，不必惊慌失措，并立即采取各种相应措施，以减少事故损失。首先，应立即熄灭附近所有火源（关闭煤气），切断电源，并移开附近的易燃物质。少量溶剂（几毫升，周围无其它易燃物）着火，可任其烧完。锥形瓶内溶剂着火可用石棉网或湿布盖灭。小火可用湿布或黄砂盖灭。火较大时，应根据具体情况采用下列灭火器材：

四氯化碳灭火器：用以扑灭电器内或电器附近之火，但不能在狭小和通风不良的实验室中应用，因为四氯化碳在高温时要生成剧毒的光气；此外，四氯化碳和金属钠接触也要发生爆炸。使用时只需连续抽动唧筒，四氯化碳即会由喷嘴喷出。

二氧化碳灭火器：是有机实验室中最常用的一种灭火器，它的钢筒内装有压缩的液态二氧化碳，使用时打开开关，二氧化碳气体即会喷出，用以扑灭有机物及电器设备的着火。使用时应注意，一手提灭火器，一手应握在喷二氧化碳喇叭筒的把手上。因喷出的二氧化碳压力骤然降低，温度也骤降，手若握在喇叭筒上易被冻伤。

泡沫灭火器：内部分别装有含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液，使用时将筒身颠倒，两种溶液即反应生成硫酸氢钠、氢氧化铝及大量二氧化碳。灭火器筒内压力突然增大，大量二氧化碳泡沫喷出。非大火通常不用泡沫灭火器，因后处理较麻烦。

无论用何种灭火器，皆应从火的四周开始向中心扑灭。

油浴和有机溶剂着火时，绝对不能用水浇，因为这样反而会使火焰蔓延开来。

若衣服着火，切勿奔跑，用厚的外衣包裹使其熄灭。较严重者应躺在地上(以免火焰烧向头部）用防火毯紧紧包住，直至火灭，或打开附近的自来水开关用水冲淋熄灭。烧伤严重者应急送医院治疗。

2．割伤

取出伤口中的玻璃或固体物，用蒸馏水洗后涂上红药水，用绷带扎住或敷上创可贴药膏。大伤口则应先按紧主血管以防止大量出血，急送医院治疗。

3．烫伤

轻伤涂以玉树油或鞣酸油膏，重伤涂以烫伤油膏后送医院。

4．试剂灼伤

酸：立即用大量水洗，再以3—5%碳酸氢钠溶液洗，最后用水洗。严重时要消毒，拭干后涂烫伤油膏。

碱：立即用大量水洗，再以1—2%硼酸液洗，最后用水洗。严重时同上处理。

溴：立即用大量水洗，再用酒精擦至无溴液存在为止，然后涂上甘油或烫伤油膏。

钠：可见的小块用镊子移去，其余与碱灼伤处理相同。

5．试剂或异物溅入眼内

任何情况下都要先洗涤，急救后送医院。

酸：用大量水洗，再用1%碳酸氢钠溶液洗.

碱：用大量水洗，再用1%硼酸溶液洗。

溴：用大量水洗，再用1%碳酸氢钠溶液洗。

玻璃：用镊子移去碎玻璃，或在盆中用水洗，切勿用手揉动。

6．中毒

溅入口中尚未咽下者应立即吐出，再用大量水冲洗口腔。如已吞下，应根据毒物性质给以解毒剂，并立即送医院。

腐蚀性毒物：对于强酸，先饮大量水，然后服用氢氧化铝膏、鸡蛋白；对于强碱，也应先饮大量水，然后服用醋、酸果汁、鸡蛋白。不论酸或碱中毒皆再灌注牛奶，不要吃呕吐剂。

刺激剂及神经性毒物：先给牛奶或鸡蛋白使之立即冲淡和缓解，再用一大匙硫酸镁（约30g）溶于一杯水中催吐。有时也可用手指伸入喉部促使呕吐，然后立即送医院。

吸入气体中毒者，将中毒者移至室外，解开衣领及钮扣。吸入少量氯气或溴者，可用碳酸氢钠溶液嗽口。

为处理事故需要，实验室应备有急救箱，内置有以下一些物品：

（1）绷带、纱布、脱脂棉花、橡皮膏、医用镊子、剪刀等。

（2）凡士林、创可贴、玉树油或鞣酸油膏、烫伤油膏及消毒剂等。

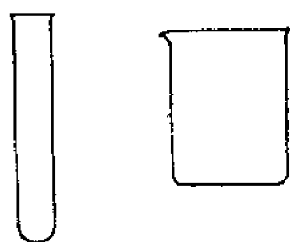
（3）醋酸溶液（2%）、硼酸溶液（1%）、碳酸氢钠溶液（1%及饱和）、医用酒精、甘油、红汞、龙胆紫等。

1.2 有机化学实验常用仪器、设备和应用范围

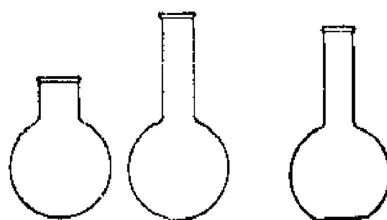
进行有机化学实验时，所用的器具有玻璃仪器、金属用具、电学仪器及一些其它设备。在使用时，有的公用，有的由个人保管使用，兹分别介绍如下：

1.2.7 玻璃仪器

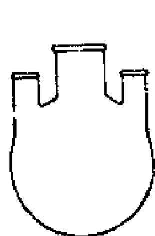
有机实验用玻璃仪器（见图1.1和图1.2所示），按其口塞是否标准及磨口，而分为标准磨口仪器及普通仪器两类。标准磨口仪器由于可以互相连接，使用时既省时方便又严密安全，它将逐渐代替同类普通仪器。使用玻璃仪器，皆应轻拿轻放。容易滑动的仪器（如圆底烧瓶），不要重叠放置，以免打破。



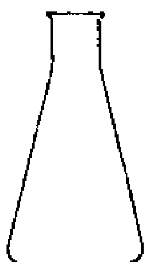
（1）试管　（2）烧杯



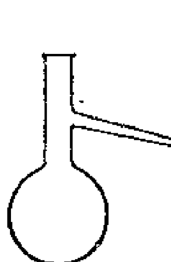
（3）圆底烧瓶　（4）平底烧瓶



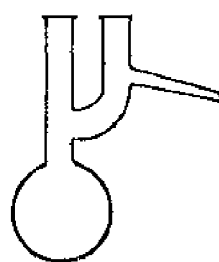
（5）三颈瓶



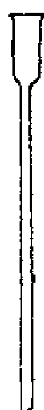
（6）锥形瓶



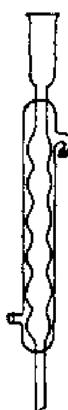
（7）蒸馏瓶



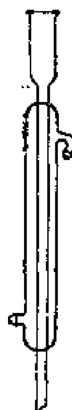
（8）克氏蒸馏瓶



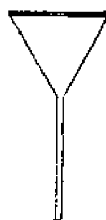
（9）空气冷凝管



（10）球形冷凝管



（11）直形冷凝管





（12）玻璃漏斗

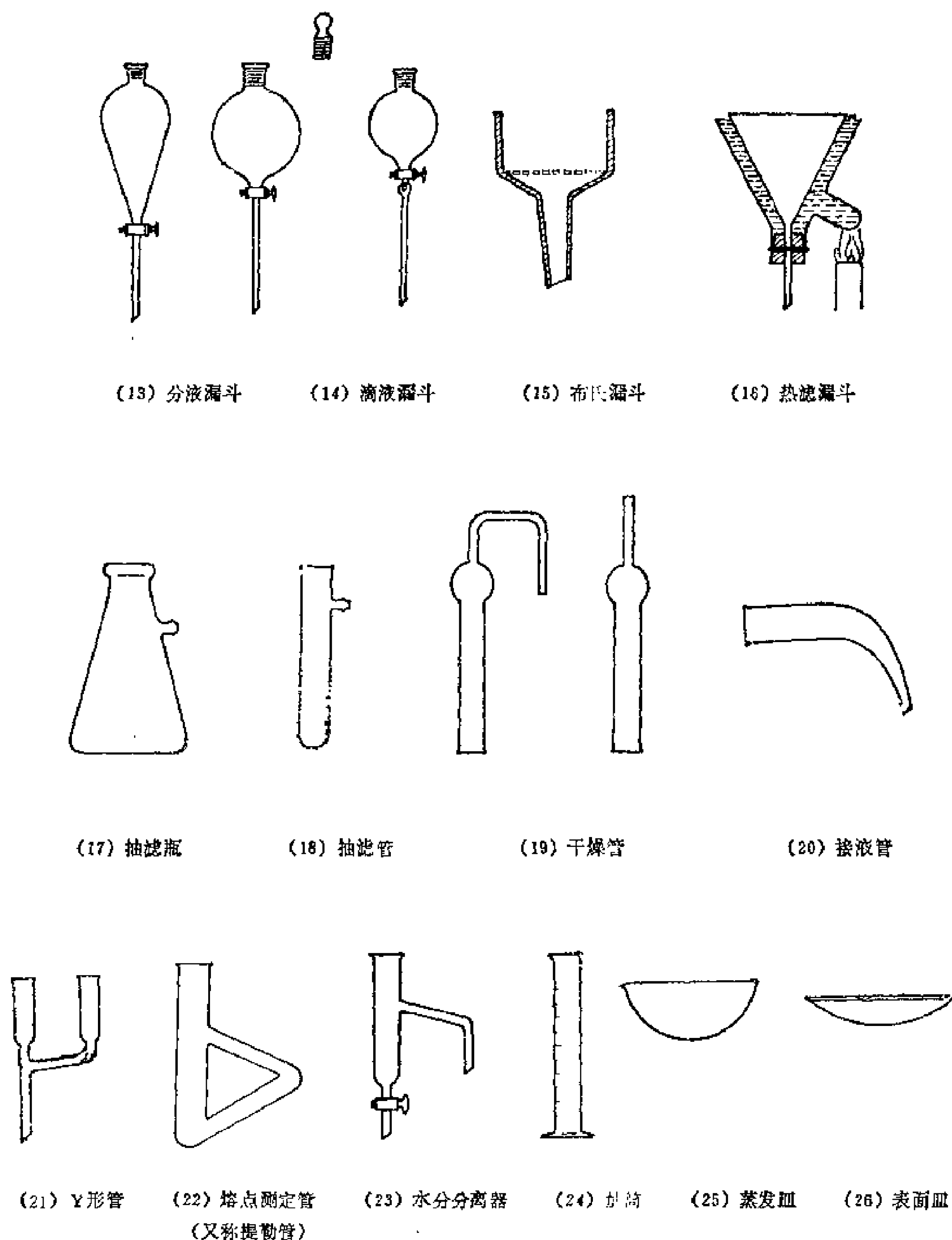


图 1.1 普通有机实验玻璃仪器

除试管等少数玻璃仪器外，一般都不能直接用火加热。锥形瓶不耐压，不能作减压用。厚壁玻璃器皿（如抽滤瓶）不耐热，故不能加热。广口容器（如烧杯）不能贮放易挥发的有机溶剂。带活塞的玻璃器皿用过洗净后，在活塞与磨口间应垫上纸片，以防粘住。如已粘住可在磨

口四周涂上润滑剂或有机溶剂后用电吹风吹热风，或用水煮后再用木块轻敲塞子，使之松开。此外，不能用温度计作搅拌棒用，也不能用来测量超过刻度范围的温度。温度计用后要缓慢冷却，不可立即用冷水冲洗以免炸裂。

有机化学实验，最好采用标准磨口的玻璃仪器（简称标准口玻璃仪器）。这种仪器可以和相同编号的标准磨口相互连接，既可免去配塞子及钻孔等手续，又能避免反应物或产物被软木塞（或橡皮塞）所玷污。标准磨口玻璃仪器口径的大小，通常用数字编号来表示，该数字是指磨口最大端直径的毫米整数①。常用的有10，14，19，24，29，34，40，50等。有时也用两组数字来表示，另一组数字表示磨口的长度。例如14/30，表示此磨口直径最大处为14mm，磨口长度为30mm。相同编号的磨口、磨塞可以紧密连接。有时两个玻璃仪器，因磨口编号不同无法直接连接时，则可借助不同编号的磨口接头（或称大小头）[见图1.2,(9)]，使之连接。

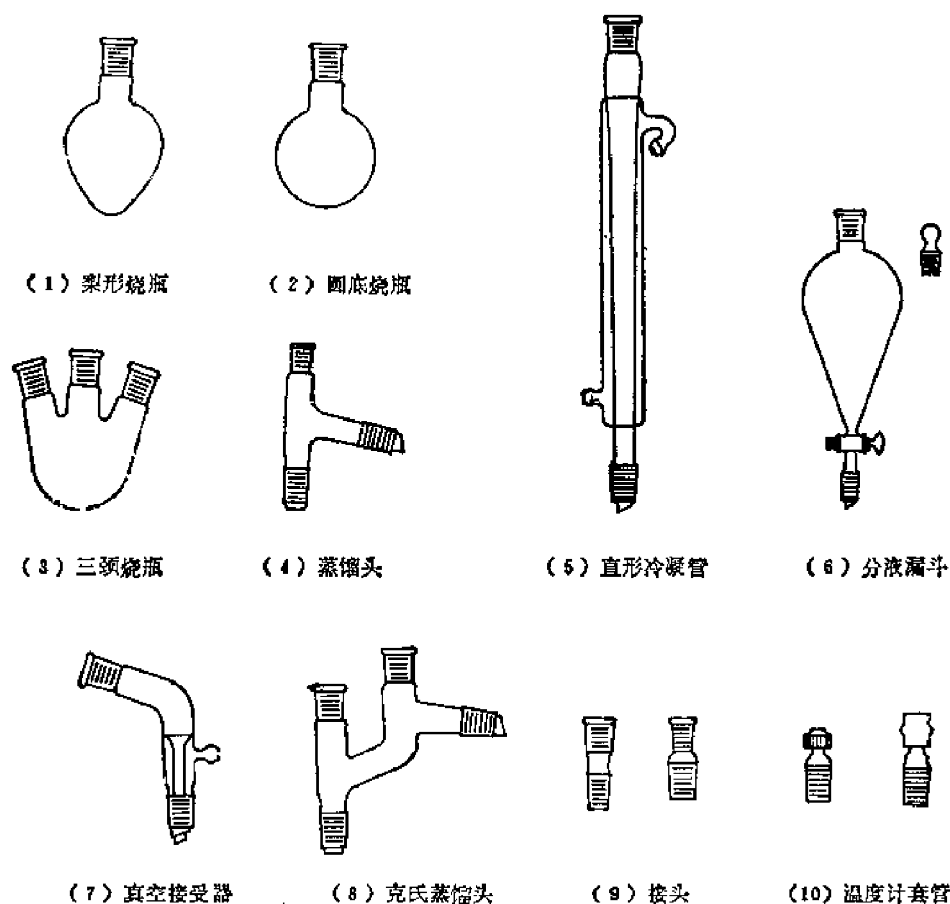


图 1.2 标准口玻璃仪器

① 通常以整数表示磨口系列的编号，它与实际磨口锥体大端直径略有差别，下面列出了磨口的编号与大端直径的对照表：

编　号	10	14	19	24	29	34	40
大端直径/mm	10.0	14.5	18.8	24.0	29.2	34.5	40.0

使用标准磨口玻璃仪器时须注意：

（1）磨口处必须洁净，若粘有固体杂物，会使磨口对接不严密，导致漏气。若有硬质杂物，更会损坏磨口。

（2）用后应拆卸洗净。否则若长期放置，磨口的连接处常会粘牢，难以拆开。

（3）一般用途的磨口无需涂润滑剂，以免沾污反应物或产物。若反应中有强碱，则应涂润滑剂，以免磨口连接处因碱腐蚀粘牢而无法拆开。减压蒸馏时，磨口应涂真空脂，以免漏气。

（4）安装标准磨口玻璃仪器装置时，应注意安得正确、整齐、稳妥，使磨口连接处不受歪斜的应力，否则易将仪器折断，特别在加热时，仪器受热，应力更大。

1.2.2 金属用具

有机实验中常用的金属用具有：铁架，铁夹，铁圈，三脚架，水浴锅，镊子，剪刀，三角锉刀，圆锉刀，压塞机，打孔器，水蒸气发生器，煤气灯，不锈钢刮刀，升降台等。

1.2.3 电学仪器及小型机电设备

1. 电吹风

实验室中使用的电吹风应可吹冷风和热风，供干燥玻璃仪器之用。宜放干燥处，防潮、防腐蚀。定期加油润滑。

2. 电加热套（或叫电热帽）

它是玻璃纤维包裹着电热丝织成帽状的加热器，加热和蒸馏易燃有机物时，由于它不是明火，因此具有不易引起着火的优点，热效率也高。加热温度用调压变压器控制，最高加热温度可达400℃左右，是有机实验中一种简便、安全的加热装置。电热套的容积一般与烧瓶的容积相匹配，从50mL起，各种规格均有。电热套主要用做回流加热的热源。用它进行蒸馏或减压蒸馏时，随着蒸馏的进行，瓶内物质逐渐减少，这时使用电热套加热，就会使瓶壁过热，造成蒸馏物被烤焦的现象。若选用稍大一号的电热套，在蒸馏过程中，不断降低垫电热套的升降台的高度，会减少烤焦现象。

3. 旋转蒸发仪

旋转蒸发仪是由马达带动可旋转的蒸发器（圆底烧瓶）、冷凝器和接受器组成（见图1.4），可在常压或减压下操作，可一次进料，也可分批吸入蒸发料液。由于蒸发器的不断旋转，可免

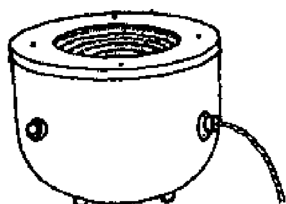


图 1.3 电热套

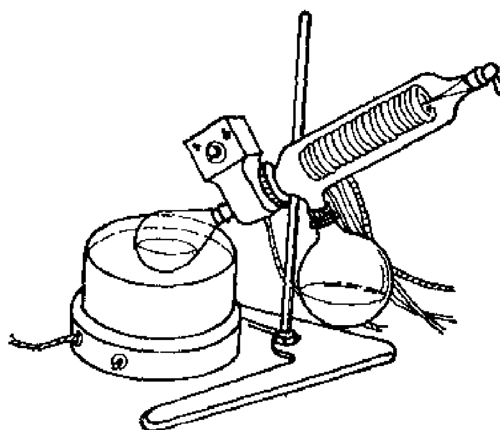


图 1.4 旋转蒸发仪

加沸石而不会暴沸。蒸发器旋转时，会使料液的蒸发面大大增加，加快了蒸发速度。因此，它是浓缩溶液、回收溶剂的理想装置。

4，调压变压器

调压变压器是调节电源电压的一种装置，常用来调节加热电炉的温度，调整电动搅拌器的转速等。使用时应注意：

（1）电源应接到注明为输入端的接线柱上，输出端的接线柱与搅拌器或电炉等的导线连接，切勿接错。同时变压器应有良好的接地。

（2）调节旋钮时应当均匀缓慢，防止因剧烈磨擦而引起火花及炭刷接触点受损。如炭刷磨损较大时应予更换。

（3）不允许长期过载，以防止烧毁或缩短使用期限。

（4）炭刷及绕线组接触表面应保持清洁，经常用软布抹去灰尘。

（5）使用完毕后应将旋钮调回零位，并切断电源，放在干燥通风处，不得靠近有腐蚀性的物体。

5．电动搅拌器

电动搅拌器（或小马达连调压变压器）在有机实验中作搅拌用。一般适用于油水等溶液或固-液反应中。不适用于过粘的胶状溶液。若超负荷使用，很易发热而烧毁。使用时必须接上地线。平时应注意经常保持清洁干燥，防潮防腐蚀。轴承应经常加油保持润滑。

6．磁力搅拌器

由一根以玻璃或塑料密封的软铁(叫磁棒)和一个可旋转的磁铁组成。将磁棒投入盛有欲搅拌的反应物容器中，将容器置于内有旋转磁场的搅拌器托盘上，接通电源，由于内部磁铁旋转，使磁场发生变化，容器内磁棒亦随之旋转，达到搅拌的目的。一般的磁力搅拌器（如79-1型磁力搅拌器）都有控制磁铁转速的旋钮及可控制温度的加热装置。

7．烘箱

烘箱用以干燥玻璃仪器或烘干无腐蚀性、加热时不分解的物品。挥发性易燃物或刚用酒精、丙酮淋洗过的玻璃仪器切勿放入烘箱内，以免发生爆炸。

烘箱使用说明：接上电源后，即可开启加热开关，再将控温旋钮由“0”位顺时针旋至一定程度（视烘箱型号而定），此时烘箱内即开始升温，红色指示灯发亮。若有鼓风机，可开启鼓风机开关，使鼓风机工作。当温度计升至工作温度时（由烘箱顶上温度计读数观察得知）即将控温器旋钮按逆时针方向缓慢旋回，旋至指示灯刚熄灭。在指示灯明灭交替处即为恒温定点。一般干燥玻璃仪器时应先沥干，无水滴下时才放入烘箱，升温加热，将温度控制在100—120℃左右。实验室中的烘箱是公用仪器，往烘箱里放玻璃仪器时应自上而下依次放入，以免残留的水滴流下使下层已烘热的玻璃仪器炸裂。取出烘干后的仪器时，应用干布衬手，防止烫伤。取出后不能碰水，以防炸裂。取出后的热玻璃器皿，若任其自行冷却，则器壁常会凝上水气。可用电吹风吹入冷风助其冷却，以减少壁上凝聚的水气。

1.2.4 其它仪器设备

1．台秤

在有机合成实验室中，常用于称量物体质量的仪器是台秤。台秤的最大称量为1000 g，或500 g，能称准到1 g。若用药物台秤（又称小台秤），最大称量为100 g，能称准到0.1 g。这

些台秤最大称量虽然不同，但原理是相同的，它们都有一根中间有支点的杠杆，杠杆两边各装有一个秤盘（见图1.5）。左边秤盘放置被称量物体，右边秤盘放砝码，杠杆支点处连有一指针，指针后有标尺。指针倾斜表示两盘质量不等。与杠杆平行有一根游码尺，尺上有一个活动的游码。在称量前，先观察两臂是否平衡，指针是否在标尺中央。如果不在中央，可以调节两端的平衡螺丝，使指针指向标尺中央，两臂即平衡。

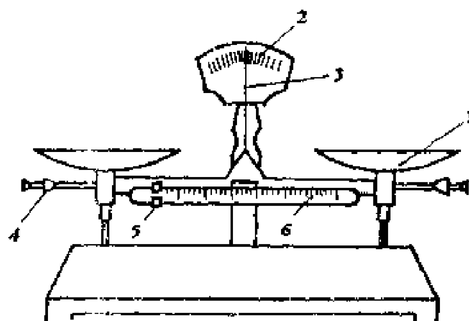


图 1.5 台秤

1—秤盘；2—标尺；3—指针；4—平衡螺丝；5—游码；6—游码尺

称量时，将物体放在左盘上，在右盘上加砝码，用镊子（不要直接用手）先加大砝码，然后加较小的，加减到10 g（小台秤为5 g）以下的质量时，可以移动游码，直至指针在标尺中央，表示两边质量相等。右盘上砝码的克数加上游码在游码尺上所指的克数便是物体的质量。台秤用完后，应将砝码放回盒中，将游码复原至刻度0。

台秤应经常保持清洁，所称物体不能直接放在盘上，而应放在清洁、干燥的表面皿、硫酸纸或烧杯中进行称量。

2．扭力天平

在进行半微量制备时，因普通台秤的灵敏度不够，可使用扭力天平。扭力天平可准确到0.01 g。使用前先调节底脚螺丝使左右平衡。在称量1g以下物料时，可通过旋转加质量的旋扭来调节。

3．钢瓶

又称高压气瓶，是一种在加压下贮存或运送气体的容器，通常有铸钢的、低合金钢的等。氢气、氧气、氮气、空气等在钢瓶中呈压缩气状态，二氧化碳、氨、氯、石油气等在钢瓶中呈液化状态。乙炔钢瓶内装有多孔性物质（如木屑、活性炭等）和丙酮，乙炔气体在压力下溶于其中。为了防止各种钢瓶混用，全国统一规定了瓶身、横条以及标字的颜色，以资区别。现将常用的几种钢瓶的标色摘录于表1.3中。

表 1.3 常用几种钢瓶的标色

气体类别	瓶身颜色	横条颜色	标字颜色
氮	黑	棕	黄
空气	黑		白
二氧化碳	黑		黄
氧	天蓝		黑
氢	深绿	红	红
氯	草绿	白	白
氨	黄		黑
其它一切可燃气体	红		
其它一切不可燃气体	黑		

使用钢瓶时应注意：

（1）钢瓶应放置在阴凉、干燥、远离热源的地方，避免日光直晒。氢气钢瓶应放在与实验室隔开的气瓶房内。实验室中应尽量少放钢瓶。

（2）搬运钢瓶时要旋上瓶帽，套上橡皮圈，轻拿轻放，防止摔碰或剧烈振动。

（3）使用钢瓶时，如直立放置应有支架或用铁丝绑住，以免摔倒；如水平放置应垫稳，防止滚动，还应防止油和其它有机物玷污钢瓶。

（4）钢瓶使用时要用减压表，一般可燃性气体（氢、乙炔等）钢瓶气门螺纹是反向的，不燃或助燃性气体（氮、氧等）钢瓶气门螺纹是正向的。各种减压表不得混用。开启气门时应站在减压表的另一侧，以防减压表脱出而被击伤。

（5）钢瓶中的气体不可用完，应留有0.5％表压以上的气体，以防止重新灌气时发生危险。

（6）用可燃性气体时一定要有防止回火的装置（有的减压表带有此种装置）。在导管中塞细铜丝网，管路中加液封可以起保护作用。

（7）钢瓶应定期试压检验（一般钢瓶三年检验一次）。逾期未经检验或锈蚀严重时，不得使用，漏气的钢瓶不得使用。

4．减压表

减压表由指示钢瓶压力的总压力表、控制压力的减压阀和减压后的分压力表三部分组成。使用时应注意，把减压表与钢瓶连接好（勿猛拧！）后，将减压表的调压阀旋到最松位置(即关闭状态)。然后打开钢瓶总气阀门，总压力表即显示瓶内气体总压。检查各接头（用肥皂水）不漏气后，方可缓慢旋紧调压阀门，使气体缓缓送入系统。使用完毕时，应首先关紧钢瓶总阀门，排空系统的气体，待总压力表与分压力表均指到0时，再旋松调压阀门。如钢瓶与减压表连接部分漏气，应加垫圈使之密封，切不能用麻丝等物堵漏，特别是氧气钢瓶及减压表绝对不能涂油，这更应特别注意！

1.3 有机实验常用装置

为了便于查阅和比较有机化学实验中常见的基本操作，在这一节里集中讨论回流、蒸馏、气体吸收及搅拌等操作的仪器装置。

1.3.1 回流装置

很多有机化学反应需要在反应体系的溶剂或液体反应物的沸点附近进行，这时就要用回流装置，如图1.6所示。图1.6(1)是可以隔绝潮气的回流装置。如不需要防潮，可以去掉球形冷凝管顶端的干燥管。若回流中无不易冷却物放出，还可把气球套在冷凝管上口，来隔绝潮气的渗入；图1.6(2)为带有吸收反应中生成气体的回流装置，适用于回流时有水溶性气体（如氯化氢、溴化氢、二氧化硫等）产生的实验。图1.6(3)为回流时可以同时滴加液体的装置。回流加热前应先放入沸石，根据瓶内液体的沸腾温度，可选用水浴、油浴或石棉网直接加热等方式。在条件允许下，一般不采用隔石棉网直接用明火加热的方式。回流的速率应控制在液体蒸气浸润不超过两个球为宜。

1.3.2 蒸馏装置

蒸馏是分离两种以上沸点相差较大的液体和除去有机溶剂的常用方法。图1.7是几种常用的蒸馏装置，可用于不同要求的场合。图1.7(1)是最常用的蒸馏装置。由于这种装置出口处与大气相通，可能逸出馏液蒸气，若蒸馏易挥发的低沸点液体时，需将接液管的支管连上橡皮管，通向水槽或室外。支管口接上干燥管，可用作防潮的蒸馏。图1.7(2)是应用空气冷凝管的蒸馏装置，常用于蒸馏沸点在140℃以上的液体。若使用直形水冷凝管，由于液体蒸气温度较高而会

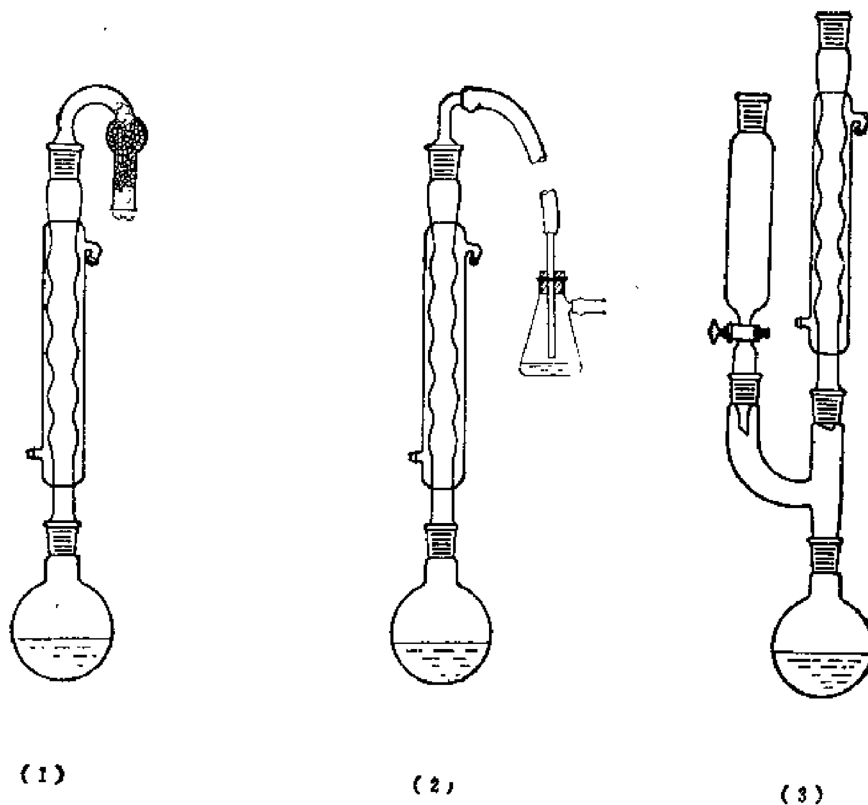
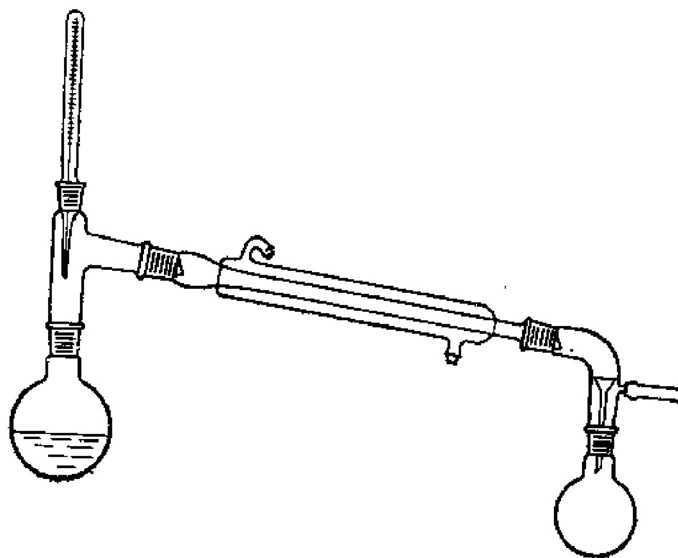
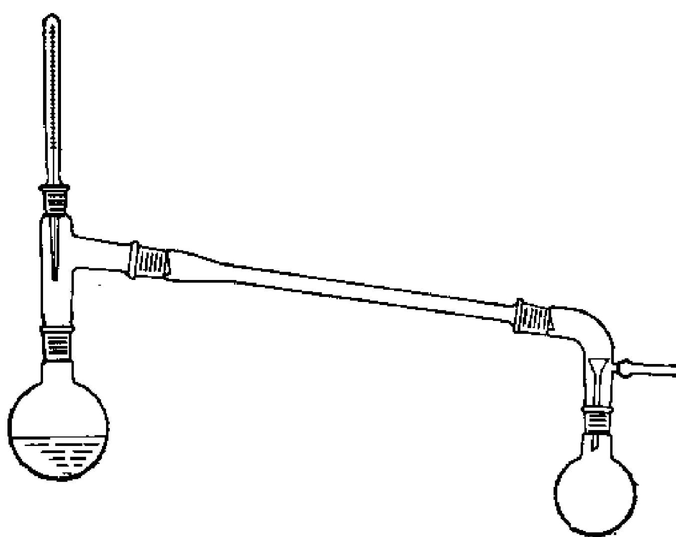


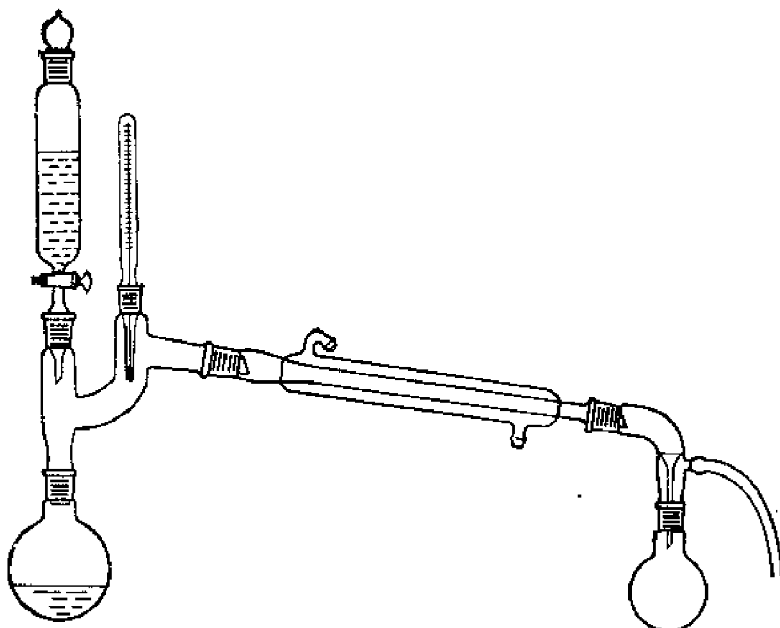
图 1.6 回流装置

使冷凝管炸裂。图1.7(3) 为蒸除较大量溶剂的装置，由于液体可自滴液漏斗中不断地加入，既可调节滴入和蒸出的速度，又可避免使用较大的蒸馏瓶。





(2)



(3)

图 1.7 蒸馏装置

1.3.3 气体吸收装置

图1.8为气体吸收装置，用于吸收反应过程中生成的有刺激性和水溶性的气体（例如氯化氢、二氧化硫等）。其中图（1）和（2）可作少量气体的吸收装置。（1）中的玻璃漏斗应略微倾斜使漏斗口一半在水中，一半在水面上。这样，既能防止气体逸出，亦可防止水被倒吸至反应瓶中。若反应过程中有大量气体生成或气体逸出很快时，可使用图1.8(3)的装置，水自上端流入（可利用冷凝管流出的水）抽滤瓶中，在恒定的平面上溢出。粗的玻管恰好伸入水面，被水封住，以防止气体逸入大气中。图中的粗玻管也可用Y形管代替。

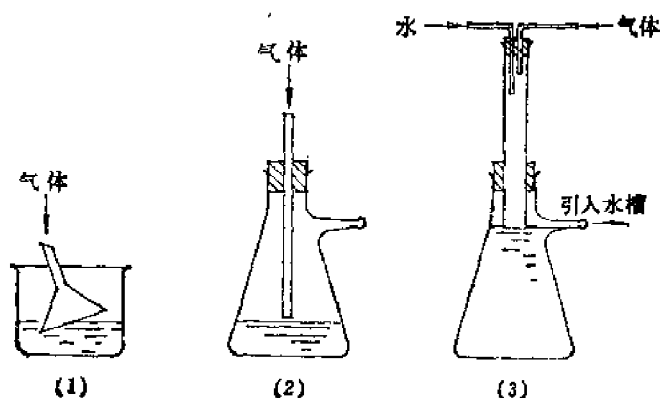


图 1.8 气体吸收装置

1.3.4 搅拌装置

当反应在均相溶液中进行时一般可以不要搅拌，因为加热时溶液存在一定程度的对流，从而保持液体各部分均匀地受热。如果是非均相间反应，或反应物之一系逐渐滴加时，为了尽可能使其迅速均匀地混合，以避免因局部过浓过热而导致其它副反应发生或有机物的分解；有时反应产物是固体，如不搅拌将影响反应顺利进行；在这些情况下均需进行搅拌操作。在许多合成实验中若使用搅拌装置不但可以较好地控制反应温度，同时也能缩短反应时间和提高产率。常用的搅拌装置见图1.9。

图1.9(1)是可同时进行搅拌、回流和自滴液漏斗加入液体的实验装置。图1.9(2)的装置还可同时测量反应的温度

图1.9中的搅拌器采用了简易密封装置，在加热回流情况下，进行搅拌可避免蒸气或生成的气体直接逸至大气中。

简易密封搅拌装置制作方法（以 250mL 三颈瓶为例）：在 250mL 三颈瓶的中口配置橡皮塞，打孔（孔洞必须垂直且位于橡皮塞中央），插入长6—7cm、内径较搅棒略粗的玻管。取一段长约2cm、内壁必须与搅棒紧密接触、弹性较好的橡皮管套于玻管上端。然后自玻管下端插入已制好的搅棒。这样，固定在玻管上端的橡皮管因与搅棒紧密接触而达到了密封的效果。在搅棒和橡皮管之间滴入少量甘油①，对搅拌可起润滑和密闭作用。搅棒的上端用橡皮管与固定

① 凡质子性溶剂有影响的反应（如Grignard反应等），应避免用甘油或水作润滑剂。

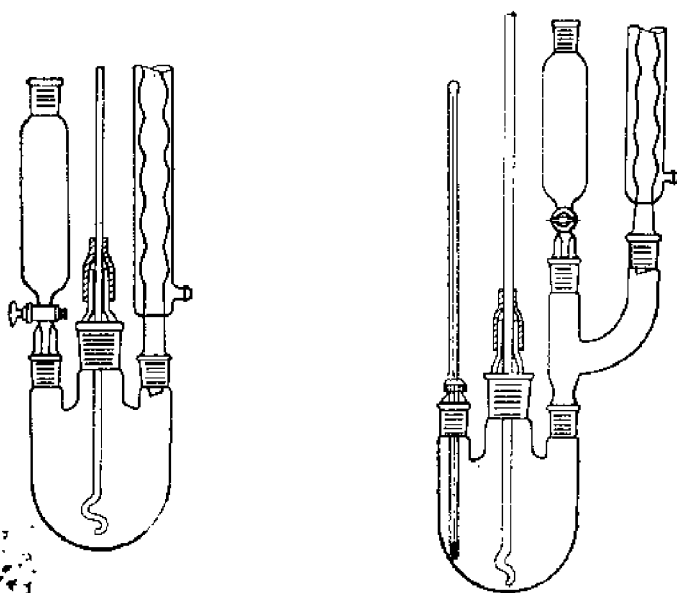


图 1.9 搅拌装置

在搅拌器上的一短玻棒连接，下端接近三颈瓶底部，离瓶底适当距离，不可相碰。且在搅拌时要避免搅棒与塞中的玻璃管相碰。这种简易密封装置［见图1.10（1）］在一般减压（1.33—1.6 kPa）时也可使用。

在使用磨口仪器进行反应而密封要求又不高的情况下，可使用图1.10（2）的简易密封装置。

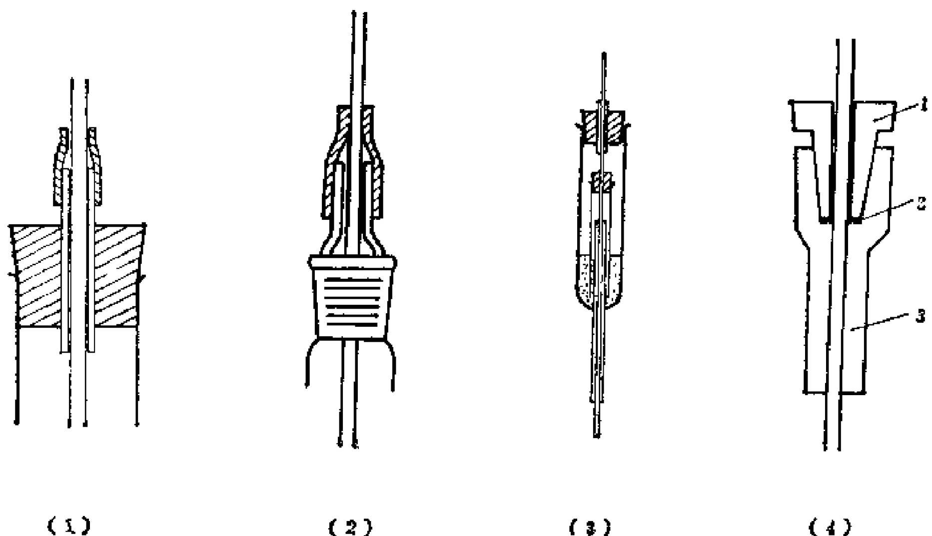


图 1.10 常用密封装置

另一种液封装置，见图1.10（3），可用惰性液体（如石蜡油）进行密封。

图1.10（4）是由聚四氟乙烯制成的搅拌密封塞，由上面的螺旋盖 *1*、中间的硅橡胶密封

垫圈2和下面的标准口塞3组成。使用时只需选用适当直径的搅棒插入标准口塞与垫圈孔中，在垫圈与搅棒接触处涂少许甘油润滑，旋上螺旋口至松紧合适，并把标准口塞紧在烧瓶上即可。

搅拌机的轴头和搅拌棒之间还通过两节真空橡皮管和一段玻璃棒连接，这样搅拌器导管不致磨损或折断（见图1.11）。

搅拌所用的搅拌棒通常由玻璃棒制成，式样很多，常用的见图1.12。其中（1）、（2）两种可以容易地用玻棒弯制。（3）、（4）较难制。其优点是可以伸入狭颈的瓶中，且搅拌效果较好。（5）为筒形搅拌棒，适用于两相不混溶的体系，其优点是搅拌平稳，搅拌效果好。

在有些实验中还要用到磁力搅拌器［见1.2.3,(6)］。

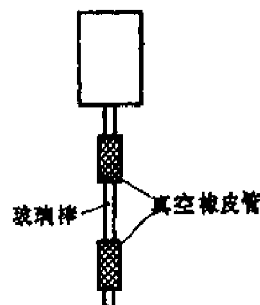


图 1.11 搅拌棒的连接

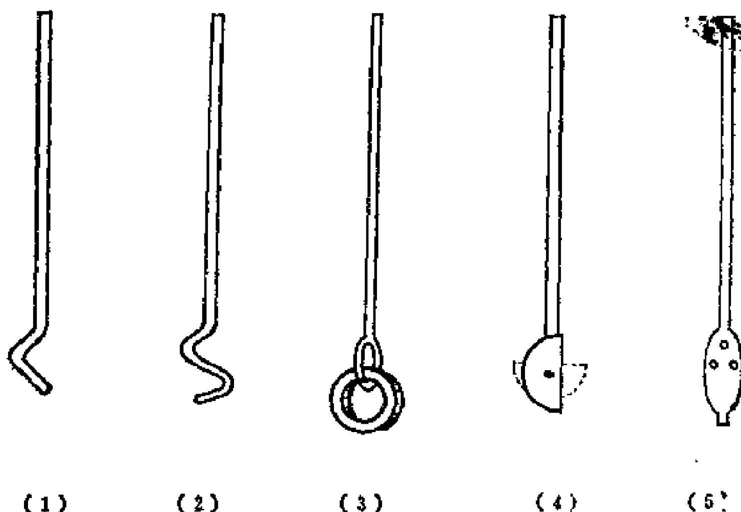


图 1.12 搅拌棒

1.3.5 仪器装置方法

有机化学实验常用的玻璃仪器装置，一般皆用铁夹将仪器依次固定于铁架上。铁夹的双钳应贴有橡皮、绒布等软性物质，或缠上石棉绳、布条等。若铁钳直接夹住玻璃仪器，则容易将仪器夹坏。

用铁夹夹玻璃器皿时，先用左手手指将双钳夹紧，再拧紧铁夹螺丝，待夹钳手指感到螺丝触到双钳时，即可停止旋动，做到夹物不松不紧。

以回流装置［图1.6(1)］为例，装置仪器时先根据热源高低（一般以三脚架高低为准）用铁夹夹住圆底烧瓶瓶颈，垂直固定于铁架上。铁架应正对实验台外面，不要歪斜。若铁架歪斜，重心不一致，装置不稳。然后将球形冷凝管下端正对烧瓶口用铁夹垂直固定于烧瓶上方，再放松铁夹，将冷凝管放下，使磨口磨塞塞紧后，再将铁夹稍旋紧，固定好冷凝管，使铁夹位于冷凝管中部偏上一些。用合适的橡皮管连接冷凝水，进水口在下方，出水口在上方。最后按

图1.6(1)在冷凝管顶端装置干燥管。

总之，仪器安装应先下后上，从左到右，做到正确、整齐、稳妥、端正，其轴线应与实验台边沿平行。

1.4 仪器的清洗、干燥和塞子的配置

1.4.1 仪器的清洗

在进行有机反应时为了避免杂质混入反应物中，实验用仪器必须清洁干燥。有机化学实验中最简单而常用的清洗玻璃仪器的方法是用长柄毛刷（试管刷）蘸上皂粉或去污粉，刷洗润湿的器壁，直至玻璃表面的污物除去为止，最后再用自来水清洗。有时去污粉的微小粒子会粘附在玻璃器皿壁上，不易被水冲走，此时可用2%盐酸摇洗一次，再用自来水清洗。当仪器倒置，器壁不挂水珠时，即已洗净，可供一般实验需用。在某些实验中，当需要更洁净的仪器时，则可使用洗涤剂洗涤。若用于精制产品，或供有机分析用的仪器，则尚须用蒸馏水摇洗，以除去自来水冲洗时带入的杂质。

为了使清洗工作简便有效，最好在每次实验结束后，立即清洗使用过的仪器，因为污物的性质在当时是清楚的，容易用合适的方法除去。例如已知瓶中残渣为碱性时，可用稀盐酸或稀硫酸溶解；反之，酸性残渣可用稀的氢氧化钠溶液除去。如已知残留物溶解于某常用的有机溶剂中，可用适量的该溶剂处理。当不清洁的仪器放置一段时间后，往往由于挥发性溶剂的逸去，使洗涤工作变得更加困难。若用过的仪器中有焦油状物，则应先用纸或去污粉擦去大部分焦油状物后再酌情用各种方法清洗。

必须反对盲目使用各种化学试剂和有机溶剂来清洗仪器。这样不仅造成浪费，而且还可能带来危险。

有机实验室中常用超声波清洗器来洗涤玻璃仪器，既省时又方便。只要把用过的仪器，放在配有洗涤剂的溶液中，接通电源，利用声波的振动和能量，即可达到清洗仪器的目的。清洗过的仪器，再用自来水漂洗干净即可。

1.4.2 仪器的干燥

进行有机化学实验的玻璃仪器除需要洗净外，还常常需要干燥。一般将洗净的仪器倒置一段时间后，若没有水迹，即可使用。有些须严格要求无水的实验，仪器的干燥与否甚至成为实验成败的关键。为此，可将所使用的仪器放在烘箱中烘干。较大的仪器或者在洗涤后需立即使用的仪器，为了节省时间，可将水尽量沥干后，加入少量丙酮或乙醇摇洗（使用后的乙醇或丙酮应倒回专用的回收瓶中），再用电吹风吹干。先通入冷风1—2min，当大部分溶剂挥发后，再吹入热风使干燥完全（有机溶剂蒸气易燃烧和爆炸，故不宜先用热风吹）。吹干后，再吹冷风使仪器逐渐冷却。否则，被吹热的仪器在自然冷却过程中会在瓶壁上凝结一层水气。

1.4.3 塞子的配置和钻孔

为使各种不同的仪器连接装配成套，在没有标准磨口仪器时，就要借助于塞子。塞子选配是否得当，对实验影响很大。在有机化学实验中，仪器上一般使用软木塞。它的好处是不易被有机溶剂溶胀，而橡皮塞则易受有机物质的侵蚀而溶胀，且价格也较贵。但是，在要求密封的实验中，例如抽气过滤和减压蒸馏等就必须使用橡皮塞，以防漏气。

塞子的大小应与所塞仪器颈口相适合，塞子进入颈口的部分不能少于塞子本身高度的1/3，

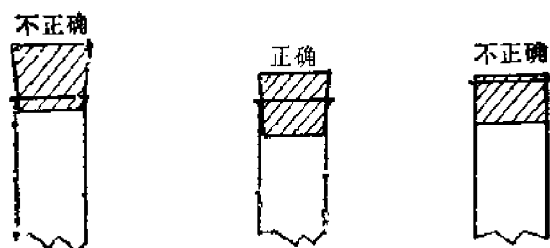


图 1.13 塞子的配置

也不能多于2/3（见图1.13）。如选软木塞还应注意不应有裂缝存在。

为了在烧瓶上装冷凝管（防止溶剂或反应物挥发）、温度计（控制反应温度）或滴液漏斗（加料）等，常须在塞子上钻孔。软木塞在钻孔前须在压塞机内辗压紧密，以免在钻孔时塞子裂开，或留有缝隙。所钻孔径大小既要使玻璃管或温度计等能较顺利插入，又要保持插入后不会漏气。因此，须选择大小合适的打孔器（在软木塞上钻孔，打孔器孔径应比要插入的物体口径略小一点）。钻孔时，将塞子放在一块小木板上，小的一端向上，打孔器下面先敷些水或甘油以增加润滑，然后左手握紧塞子，右手持打孔器，一面向下施加压力，一面作顺时针方向旋转，从塞子小的一端垂直均匀地钻入，切不可强行推入，并且不要使打孔器左右摇摆，也不要倾斜。为了防止孔洞打斜，应时时注意打孔器是否保持垂直。当钻至塞子的1/3—1/2时，将打孔器一面逆时针方向旋转，一面向上拔出。用细的金属棒捅掉打孔器内的软木或橡皮碎屑。然后再从塞子另一端对准原来的钻孔位置垂直把孔钻通，可得良好的孔洞。必要时可以用小圆锉把洞修理光滑或略锉大一些。橡皮塞钻孔时，所选打孔器口径应与插入管子的口径差不多，钻孔时更应缓慢均匀，不要用力顶入，否则钻出的孔很细小，不合用。

当把玻管或温度计插入塞中时，应将手握住玻管接近塞子的地方，均匀用力慢慢旋入孔内，握管手不要离塞子太远，否则易折断玻管（或温度计）造成割伤事故。在将玻管插入橡皮塞时可以沾一些水或甘油作为润滑剂，必要时可用布包住玻管。

每次实验后将所配好用过的塞子洗净、干燥，保存备用，以节约器材。

1.5 简单玻璃工操作

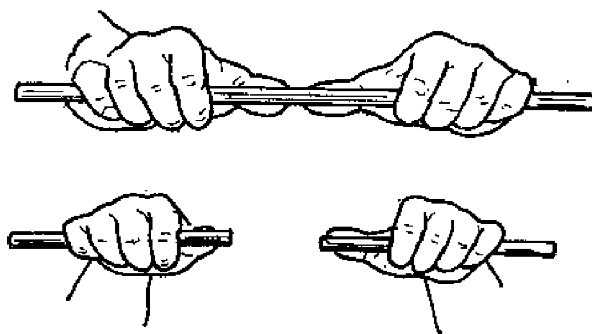
玻璃工操作是有机化学实验中的重要操作之一。因为测熔点、薄板层析、减压蒸馏所用的毛细管、点样管，蒸馏时用的弯管，气体吸收装置、水蒸气蒸馏装置以及滴管、玻璃钉、搅拌棒等常需自己动手制作。在玻璃工操作中最基本的操作是拉玻璃管（又称拉丝）和弯玻璃管。

1.5.1 玻管的洁净和切割

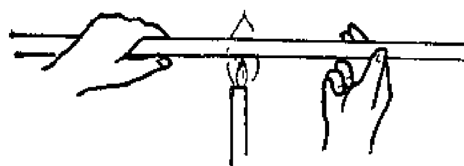
所加工的玻管（棒）应清洁和干燥。加工后的玻管（棒）视实验要求可用自来水或蒸馏水清洗。制备熔点管的玻管则要先用洗涤剂（或硝酸、盐酸等）洗涤，再用自来水，最后用蒸馏水清洗、干燥，然后进行加工。

玻管（棒）的切割是用三角锉刀的边棱或用小砂轮在需要割断的地方朝一个方向锉一稍深的痕，不可来回乱锉，否则不但锉痕多，而且易使锉刀或小砂轮变钝。然后用两手握住玻管，以大拇指顶住锉痕背面的两边，轻轻向前推，同时朝两边拉，玻管即平整地断开[见图1.14(1)]。

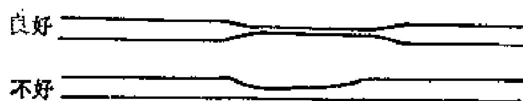
为了安全，折时应尽可能离眼睛远些，或在锉痕的两边包上布后再折。也可用玻棒拉细的一端在煤气灯焰上加强热，软化后紧按在锉痕处，玻管即沿锉痕的方向裂开。若裂痕未扩展成一整圈，可以逐次用烧热的玻棒压触在裂痕稍前处，直至玻管完全断开。此法特别适用于接近玻管端处的截断。裂开的玻管边沿很锋利，必须在火中烧熔使之光滑（熔光），即将玻管呈45°角度在氧化焰边沿处一边烧，一边来回转动直至平滑即可。不应烧得太久，以免管口缩小。



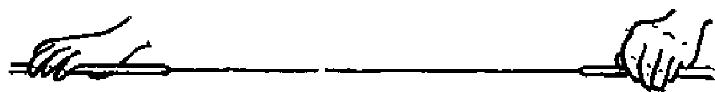
(1) 折断玻管



(2) 拉玻璃管



(3) 拉丝后的玻管



(4) 拉测熔点用的毛细管

图 1.14 玻璃管的折断、拉丝和拉测熔点用毛细管

1.5.2 拉玻璃管

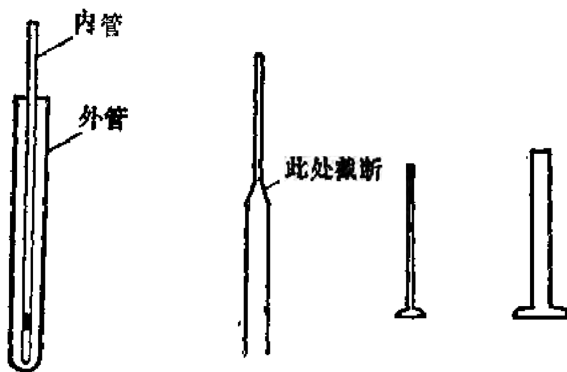
将玻璃管外围用干布擦净，先用小火烘，然后再加大火焰（防止发生爆裂，每次加热玻璃管、棒时都应如此）并不断转动。一般习惯用左手握玻管转动，右手托住，如图 1.14（2）所示。转动时玻管不要上下前后移动。在玻管略微变软时，托玻管的右手也要以大致相同的速度将玻管作同方向（同轴）转动，以免玻管绞曲。当玻管发黄变软后，即可从火焰中取出，若玻

璃管烧得较软时，从火焰中取出后，稍停片刻，再拉成需要的细度。在拉玻管时两手的握法和加热时相同，让玻管呈倾斜，右手稍高，两手作同方向旋转，边拉边转动。拉好后两手不能马上松开，尚需继续转动，直至完全变硬后，由一手垂直提置，另一手在上端拉细的适当地方折断，粗端烫手，置于石棉网上（切不可直接放在实验台上!），另一端也如上法处理，然后再将细管割断。拉出来的细管子要求和原来的玻璃管在同一轴上，不能歪斜，否则要重新拉。这种工作又称拉丝。通过拉丝能熟练已熔融玻管的转动操作和掌握玻管熔融的"火候"。这两点是做好玻璃工操作的关键。应用这一操作能顺利地将玻璃管制成合格的滴管。如果转动时玻管上下移动，这样由于受热不均匀，拉成的滴管不会对称于中心轴。另外，在拉玻管时两手也要作同方向旋转，不然加热虽然均匀，由于拉时用力不当，也不会是非常均匀的，如图1.14（3）所示。

1.5.3 拉制熔点管、沸点管、点样管及玻璃沸石

取一根清洁干燥的、直径为1cm、壁厚1mm左右的玻璃管，放在灯焰上加热。火焰由小到大，不断转动玻管，当烧至发黄变软，然后从火中取出，此时两手改为同时握玻管作同方向来回旋转，水平地向两边拉开，见图1.14(4)。开始拉时要慢些，然后再较快地拉长，使之成内径为1mm左右的毛细管。如果烧得软、拉得均匀，就可以截取很长一段所需内径的毛细管。然后将内径1mm左右的毛细管截成长为15cm左右的小段，两端都用小火封闭（封时将毛细管呈45°角度在小火的边沿处一边转动，一边加热，制点样管时，勿须封口），冷却后放置在试管内，准备以后测熔点用。使用时只要将毛细管从中央割断，即得两根熔点管。

用上法拉成内径3—4mm的毛细管、截成长7—8cm，一端用小火封闭，作为沸点管的外管。另将内径约1mm的毛细管在中间部位封闭，自封闭处一端截取约5mm(作为沸点管内管的下端)，另一端约长8cm，总长度约9cm，作为内管。由此两根粗细不同的毛细管即构成沸点管，见图1.15(1)。



（1）微量沸点管　　（2）玻璃钉

图 1.15　沸点管及玻璃钉

将不合格的毛细管（或玻管，玻棒）在火焰中反复熔拉（拉长后再对叠在一起，造成空隙，保留空气）几十次后，再熔拉成1—2mm粗细。冷却后截成长约1cm的小段，装在小试管中，以后蒸馏时作玻璃沸石用。

1.5.4 玻璃钉的制备

方法同拉玻璃管的操作。将一段玻璃棒在煤气灯焰上加热，火焰由小到大，且不断均匀转动，到发黄变软时取出拉成2—3mm粗细的玻棒。自较粗的一端开始，截取长约6cm左右的一段，将粗的一端在氧化焰的边沿烧红软化后在石棉网上按一下，即成一玻璃钉[见图1.15(2)]。供玻璃钉漏斗过滤时用。

另取一段玻棒，将其一端在氧化焰的边沿烧红软化后在石棉网上按成直径约为1.5cm左右的玻璃钉（如果一次不能按成要求的大小，可重复几次按）。截成6cm左右，然后在火焰上熔光，此玻璃钉可供研磨样品和抽滤时挤压产品之用。

1.5.5 弯玻璃管

将一段玻管在鱼尾灯头上加热（玻管受热的长度可达5—8cm），一边加热，一边慢慢转动使玻管受热均匀。当玻管软化后即从火中取出（不可在火焰中弯玻管）两手水平持着，玻管中间一段已软化，在重力作用下向下弯曲，两手再轻轻地向中心施力，使弯曲至所需要的角度。绝对不要用力过大，否则在弯的地方玻管要瘪陷或纠结起来。如果玻管要弯成较小的角度，则常需要分几次弯。每次弯一定的角度，重复操作（每次加热的中心应稍有偏移），用积累的方式达到所需的角度。弯好的玻管应在同一平面上。在无鱼尾灯的情况下，可将玻管一端用橡皮乳头套上（或拉丝后封闭也可），斜放在煤气灯焰上加热至玻管发黄变软，再从火焰中取出弯成所需的角度。在弯曲的同时应在玻管开口的一端吹气，使玻管的弯曲部分保持原来粗细。在鱼尾灯加热的情况下最好也能吹气，否则虽然加热面很大，但弯曲后管径仍要相应地缩小一些。另外如将玻管在弱火上烘，两手托住玻管两端，在火中来回摆动，玻管在两手轻微地向中心施力及本身重力的作用下，受热部分渐渐软化而弯曲下来。这样的弯管虽然不吹气，由于火弱而且受热面大，弯管的部分较原来玻管的直径虽要细些，但相应缩小不显著，可符合一般要求。

加工后的玻管（棒）均应随即经退火处理，即再在弱火焰中加热一会儿，然后将玻管慢慢移离火焰，再放在石棉网上冷却至室温。否则，玻管（棒）因急速冷却，内部产生很大的应力，即使不立即开裂，过后也有破裂的可能。

1.5.6 简单玻璃仪器的修理

实验室中冷凝管或量筒的口径常有破裂，若稍加修理还可使用。其方法是（以量筒为例），在裂口下用三角锉绕一圈锉一深痕，再用直径为2mm左右的一根细玻棒，在煤气灯的强火焰上烧红烧软，取出立即紧压在锉痕处，玻管即沿锉痕的方向裂开。若裂痕未扩展成一整圈，可重复上述步骤数次，直至玻管完全断开。再将量筒口熔光，并在管口的适当部位在强火焰上烧软，用镊子向外一压即可成一流嘴。

也可用另一种方法切割管口。用浸有酒精的棉绳，绕在管口裂口的下面，围成一圈，用火柴点着棉绳，待棉绳刚熄灭时，趁热用玻管蘸水冷激棉绳处，玻管沿棉绳处裂开。若用导线代替棉绳，用通电来加热导线处的玻管，取掉电源，用水冷激之，可收到同样的效果。

简单玻璃工

[实验]

领取直径5—6mm，长约70cm的玻管1—2根；直径 8—12mm，长约30cm 经清洗干燥过

的薄壁玻管两根及玻棒若干，完成下列制做。注意刚烧制过的玻璃温度高且冷却慢，应小心操作，防止烫伤。烧制过的玻璃应放在石棉网上，切勿直接放在实验台面上。

1．制做滴管

当拉玻璃管熟练后，用直径5—6mm的玻管制成总长度约为15cm的滴管三根，其细端内径为1.5mm、长3—4cm。细端口须在火焰中熔光。粗端口在火焰中烧软后在石棉网上按一下，使其外缘突出，冷后装上橡皮乳头即成。

2．拉制熔点管

用直径8—12mm的薄壁玻管拉制成长约15cm、直径1mm两端封口的毛细管30根，装入大试管，备用。

3．制做玻璃钉及搅拌棒

取直径2—3mm、长5—6cm的玻棒拉制小玻璃钉1只（放在小漏斗内即成玻璃钉漏斗，作抽滤少量晶体用）。

取直径5mm、长5—6cm的玻棒一根，一端在火焰中烧软后在石棉网上按成大玻璃钉，作挤压或研细少量晶体用。

再用长17—18cm的玻棒及12cm长的玻棒各一根，两端在火焰中烧圆，作搅拌用。

4．制做玻璃弯管

制做75°和30°角度的玻璃弯管各1支。

5．拉制玻璃沸石

取一段玻管，在火焰中反复熔拉（拉长后再对叠在一起，造成空隙，保留空气）几十次，然后拉成毛细管粗细的玻棒，截成长约2—3cm的玻璃段，即成玻璃沸石。共拉制数十根，装在瓶中备用（蒸馏时作助沸用，特别是当蒸馏少量物质时，它比一般沸石沾附的液体要少，并容易刮下吸附在它表面的固体物质）。

本实验约需4h。

[思考题]

（1）为什么在拉制玻璃弯管及毛细管等时，玻璃管必须均匀转动加热？

（2）在强热玻管（棒）之前，应先用小火加热。在加工完毕后，又需经小火“退火”，这是为什么？

（复核：沈风嘉）

1.6 加热和冷却

1.6.1 加热

有机化合物的反应速度，一般情况下随温度升高而加快，大体上温度每升高10℃，反应速度就要增加1倍。因此，为了增加反应速度，往往需要在加热下进行反应。此外，有机化学实验的许多基本操作如回流、蒸馏等都要用到加热。

化学实验室中常用的热源有煤气灯、酒精灯、电热卷、电热套和封闭电炉等。必须注意，玻璃仪器一般不能用火焰直接加热。因为剧烈的温度变化和加热不均匀会造成玻璃仪器的损坏。同时，由于局部过热，还可能引起有机化合物的部分分解。为了避免直接加热可能带来的弊端，实验室中常常根据具体情况应用不同的间接加热方式。

最简便的是通过石棉网进行加热。但这种加热仍很不均匀，故在减压蒸馏或回流低沸点易燃物等操作中就不能应用。在有机化学实验中，为了保证加热均匀和操作安全，经常选用下列热浴来进行间接加热（热浴的液面高度皆应略高于容器中的液面）。

1．水浴

当需要加热的温度在80℃以下时，可将容器浸入水浴中（注意：勿使容器触及水浴底部），小心加热以保持所需的温度。但是若要长时间加热，水浴中的水总难免汽化外逸，在这种情况下，可采用附有自动添水装置的水浴（见图1.16）。这样既方便，又能保证加热温度恒定。

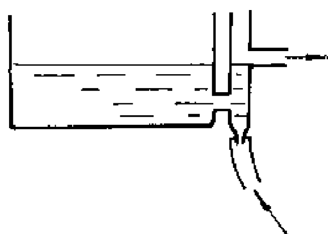


图 1.16　附有自动添水装置的水浴

若需要加热到100℃时，可用沸水浴或水蒸气浴。

2．油浴

在100—250℃间加热可用油浴。油浴所能达到的最高温度取决于所用油的种类。若在植物油中加入1％的对苯二酚，便可增加它们在受热时的稳定性。

透明石蜡油可加热到220℃，温度再高并不分解，但易燃烧。

甘油和邻苯二甲酸二正丁酯适用于加热到140—150℃，温度过高则易分解。

硅油和真空泵油在250℃以上时，仍较稳定。但由于价格昂贵，在普通实验室中并不常用。

在用油浴加热时，油浴中应放温度计，以便及时调节灯焰，防止温度过高。油浴中应防止水溅入。

在有机实验中，为保证实验室的安全，要避免用直接火加热。尤其是用明火加热油浴时，稍有不慎，常发生油浴燃烧。为此，采用电热卷放在热浴内加热更为安全。若与继电器和接触式温度计相连，就能自动控制热浴的温度。

此外，蜡或石蜡也可用作油浴的浴液，可以加热到220℃左右。它的优点是在室温时是固体，便于贮藏，但是加热完毕后，在它们冷凝成固体前，应先取出浸于其中的容器。

3．砂浴

加热温度必须达到数百度以上时往往使用砂浴。将清洁而又干燥的细砂平铺在铁盘上，盛有液体的容器埋入砂中，在铁盘下加热，液体就间接受热。

由于砂对热的传导能力较差而散热却快，所以容器底部与砂浴接触处的砂层要薄些，使易受热；容器周围与砂接触的部分，可用较厚的砂层，使其不易散热。但砂浴由于散热太快，温度上升较慢，且不易控制而使用不广。

4．空气浴

沸点在80℃以上的液体原则上均可采用空气浴加热。最简便的空气浴可用下法制作：取空的铁罐一只（用过的罐头盒即可），罐口边缘剪光后，在罐的底层打数行小孔，另将圆形石棉片（直径略小于罐的直径，厚约2—3mm）放入罐中，使其盖在小孔上，罐的四周用石棉布包裹。另取直径略大于罐口的石棉板（厚约2—4mm）一块，在其中挖一个洞（洞的直径接近于蒸馏瓶或其它容器颈部的直径），然后对切为二，加热时用以盖住罐口。使用时将此空气浴放置在铁三脚架上，用灯焰加热即可。注意蒸馏瓶或其它容器在罐中切勿触及罐底，其正确位置如图1.17所示。作为一种简易措施，有时也可将烧瓶离开石棉网1—2mm代替空气浴进行加热。

此外，当物质在高温加热时，也可以使用熔融的盐，如等质量的硝酸钠和硝酸钾混合物在218℃熔化，在700℃以下是稳定的。含有40%亚硝酸钠、7%硝酸钠和53%硝酸钾的混合物在142℃熔化，使用范围150—500℃。必须注意若熔融的盐触及皮肤，会引起严重的烧伤。所以在使用时，应当倍加小心，并尽可能防止溢出或飞溅。

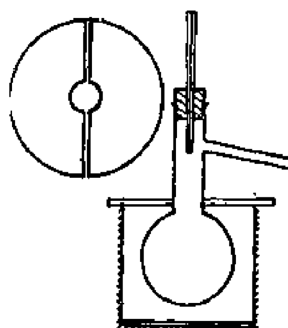


图 1.17 空气浴

以上介绍了一些热浴的性能和使用范围。使用者还可以根据具体情况选用其它的热源。例如，蒸馏易燃的低沸点液体（如乙醚等）时，也可以用250W的红外灯加热；当蒸馏大量的有机溶剂时，则往往采用封闭式电炉加热水浴，或使用电热恒温水浴。

5. 电热套

电热套已成为一般实验室常用的加热设备[见1.2.3(2)]。

1.6.2 冷却

有些反应，其中间体在室温下是不够稳定的，必须在低温下进行，如重氮化反应等；有的放热反应，常产生大量的热，使反应难以控制，并引起易挥发化合物的损失，或导致有机物的分解或增加副反应。为了除去过剩的热量，便需要冷却。

此外，为了减少固体化合物在溶剂中的溶解度，使其易于析出结晶，也常需要冷却。

将反应物冷却的最简单的方法，就是把盛有反应物的容器浸入冷水中冷却。有些反应必须在室温以下的低温进行，这时最常用的冷却剂是冰或冰和水的混合物，后者由于能和器壁接触得更好，它冷却的效果要比单用冰为好。如果有水存在，并不妨碍反应的进行，也可以把冰块投入反应物中，这样可以更有效地保持低温。

若需要把反应混合物冷却到0℃以下时，可用食盐和碎冰的混合物，一份食盐与三份碎冰的混合物，温度可降至－20℃，但在实际操作中，温度约降至－5—－18℃；食盐投入冰内时碎冰易结块，故最好边加边搅拌。

冰与六水合氯化钙结晶($CaCl_2\cdot 6H_2O$)的混合物，理论上可得到－50℃左右的低温。在实际操作中，十份六水合氯化钙结晶与7—8份碎冰均匀混合，可达到－20—－40℃。

液氨也是常用的冷却剂，温度可达－33℃。由于氨分子间的氢键，使氨的挥发速度并不很快。

将干冰（固体二氧化碳）与适当的有机溶剂混合时，可得到更低的温度，与乙醇的混合物可达到－72℃，与乙醚、丙酮或氯仿的混合物可达到－78℃。

液氮可冷至－188℃。

为了保持冷剂的效力，通常把干冰或它的溶液及液氨盛放在保温瓶（也叫杜瓦瓶）或其它绝热较好的容器中，上口用铝箔覆盖，降低其挥发的速度。

应当注意，温度若低于－38℃时，则不能使用水银温度计。因为低于－38.87℃时，水银就会凝固。对于较低的温度，常常使用内装有机液体(如甲苯，可达－90℃；正戊烷，－130℃)的低温温度计。为了便于读数，往往向液体内加入少许颜料。但由于有机液体传热较差和粘度较大，这种温度计达到平衡的时间较长。

1.7 实验预习、记录和实验报告

1.7.1 实验预习

实验预习是有机化学实验的重要环节，对保证实验成功与否、收获大小起着关键的作用。为了避免照方抓药，依葫芦画瓢，而积极主动、准确地完成实验，必须认真做好实验预习。教师有义务拒绝那些未进行预习的学生进行实验。预习的具体要求如下：

（1）将本实验的目的、要求、反应式（正反应，主要副反应）、主要反应物、试剂和产物的物理常数（查手册或辞典）、用量（g，mL，mol）和规格摘录于记录本中。

（2）写出实验简单步骤。每个学生应根据实验内容上的文字改写成简单明了的实验步骤（不是照抄实验内容！）。步骤中的文字可用符号简化，例如试剂写分子式，克＝g，毫升＝mL，加热＝△，加＝+，沉淀＝↓，气体逸出＝↑……仪器以示性图代之。学生在实验初期可画装置简图，步骤写得详细些，以后逐步简化。这样在实验前已形成了一个工作提纲，使实验有条不紊地进行。

（3）列出粗产物纯化过程及原理，明确各步操作的目的和要求。

1.7.2 实验记录

实验是培养学生科学素养的主要途径，实验中要做到操作认真，观察仔细，思考积极，并将所用物料的数量、浓度以及观察到的现象（如反应温度的变化，体系颜色的改变，结晶或沉淀的产生或消失，是否放热或有气体放出等）和测得的各种数据及时如实地记录于记录本中。记录要做到简单明了，字迹清楚。实验完毕后学生应将实验记录本和产物交给教师。产物要盛于样品瓶中（固体产物可放在硫酸纸袋中或培养皿中），贴好标签。标签格式如下（以正溴丁烷为例）：

正溴丁烷 (*n*-bromobutane)	
沸程:	99—103℃
产量:	18g
瓶重:	15.5g
	×××(姓名)
	年 月 日

1.7.3 实验报告

在实验操作完成之后，必须对实验进行总结，即讨论观察到的现象，分析出现的问题，整理归纳实验数据等。这是完成整个实验的一个重要组成部分，也是把各种实验现象提高到理性认识的必要步骤。实验报告就是进行这项能力的培养和训练的。

在实验报告中还应完成指定的思考题或提出改进本实验的意见等。实验报告的内容大致可分 8 项，以正溴丁烷为例。

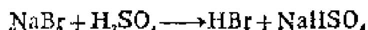
实验×× 正溴丁烷(*n*-bromobutane)

（1）目的和要求：

（i）了解由醇制备溴代烷的原理及方法。

（ii）初步掌握回流及气体吸收装置和分液漏斗的使用。

（2）反应式：

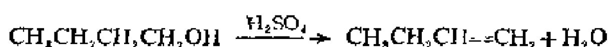


$$NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + NaHSO_4$$



$$n\text{-}C_4H_9OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4} n\text{-}C_4H_9Br + H_2O$$

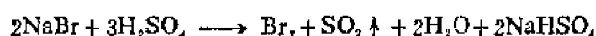
副反应：



$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O$$



$$2\ n\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{H_2SO_4} (n\text{-}C_4H_9)_2O + H_2O$$



$$2NaBr + 3H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O + 2NaHSO_4$$

（3）主要物料及产物的物理常数：

名　称	相对分子质量	性　状	折光率	相对密度	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/g·(100mL溶剂)$^{-1}$		
							水	醇	醚
正丁醇	74.12	无色透明液体	1.39931	0.80978_4^{20}	−89.2——89.9	117.71	7.920	∞	∞
正溴丁烷	137.03	无色透明液体	1.4398	1.299_4^{20}	−112.4	101.6	不溶	∞	∞

（4）主要物料用量及规格：

正丁醇　实验试剂，15g(18.5mL，0.20mol)

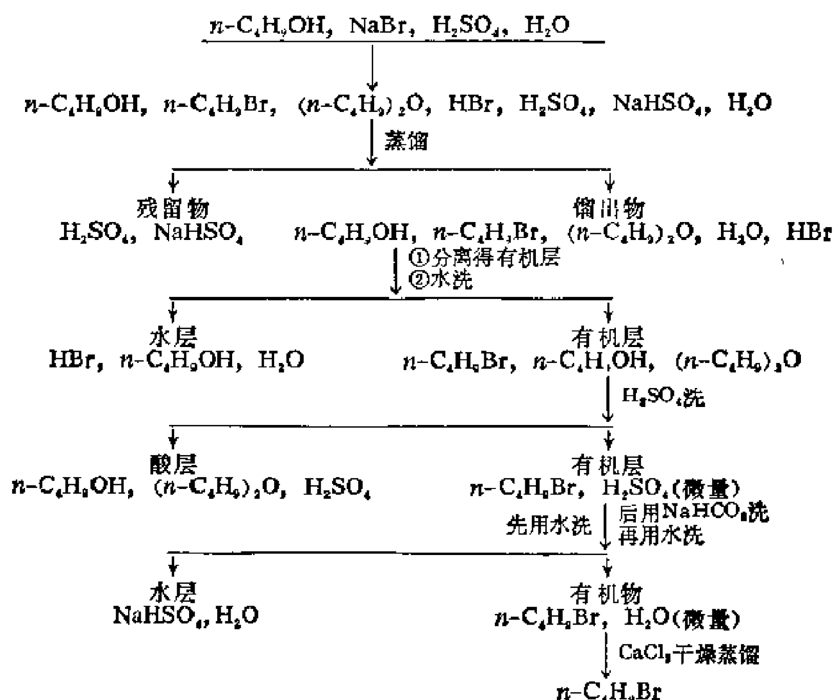
浓硫酸　工业品，53.40g(29mL，0.54mol)

溴化钠　实验试剂，25g(0.24mol)

（5）实验步骤及现象记录：

步　　骤	现　　象
（1）于150mL 中放置20mL水， +29mL浓H_2SO_4，振摇冷却	放热，烧瓶烫手。
（2）+18.5mLn-C_4H_9OH及25gNaBr，振摇+沸石	不分层，有许多NaBr未溶。瓶中已出现白雾状HBr。
（3）装冷凝管、HBr吸收装置，石棉网小火△1h	沸腾，瓶中白雾状HBr增多。并从冷凝管上升，为气体吸收装置吸收。瓶中液体由一层变成三层，上层开始极薄，中层为橙黄色，上层越来越厚，中层越来越薄，最后消失。上层颜色由淡黄→橙黄色。
（4）稍冷，改成蒸馏装置，+沸石，蒸出n-C_4H_9Br	馏出液浑浊，分层，瓶中上层越来越少，最后消失，消失后过片刻停止蒸馏。蒸馏瓶冷却析出无色透明结晶($NaHSO_4$)
（5）粗产物用15mL水洗。 在干燥分液漏斗中用 10mLH_2SO_4洗 15mL水洗 15mL饱和$NaHCO_3$洗 15mL水洗	产物在下层。 加一滴浓H_2SO_4沉至下层，证明产物在上层。 二层交界处有些絮状物。
（6）粗产物置50mL 中，+2g$CaCl_2$干燥	粗产物有些浑浊，稍摇后透明。
（7）产物滤入30mL 中，+沸石蒸馏 收集99—103℃馏分	99℃以前馏出液很少，长时间稳定于101—102℃左右。后升至103℃，温度下降，瓶中液体很少，停止蒸馏。
产物外观，质量	无色液体，瓶重15.5g，共重33.5g，产物重18g。

（6）粗产物纯化过程及原理



（7）产率计算

因其它试剂过量，理论产量应按正丁醇计算。0.2mol正丁醇能产生0.2mol（即$0.2\times137=27.4g$）正溴丁烷。

$$百分产率=\frac{18}{27.4}\times100\%=66\%$$

（8）讨论

醇能与硫酸生成锌盐，而卤代烷不溶于硫酸，故随着正丁醇转化为正溴丁烷，烧瓶中分成三层。上层为正溴丁烷，中层可能为硫酸氢正丁酯，中层消失即表示大部分正丁醇已转化为正溴丁烷。上、中两层液体呈橙黄色，可能是由于副反应产生的溴所致。从实验可知溴在正溴丁烷中的溶解度较硫酸中的溶解度大。

蒸去正溴丁烷后，烧瓶冷却析出的结晶是硫酸氢钠。

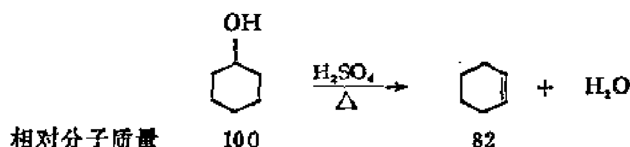
由于操作时疏忽大意，反应开始前忘加沸石，使回流不正常。停止加热稍冷后，再加沸石继续回流，致使操作时间延长。这点今后要引起注意。

1.8 实验产率的计算

有机化学反应中，理论产量是指根据反应方程式计算得到的产物的数量，即原料全部转化成产物，同时在分离和纯化过程中没有损失的产物的数量。产量（实际产量）是指实验中实际分离获得的纯粹产物的数量。百分产率是指实际得到的纯粹产物的质量和计算的理论产量的比值，即

$$百分产率=\frac{实际产量}{理论产量}\times100\%$$

例 用20 g环己醇和催化量的硫酸一起加热时，可得到12 g环己烯，试计算它的百分产率？



根据化学反应式：1mol环己醇能生成1mol环己烯，今用20 g即20/100=0.2mol环己醇，理论上应得0.2mol环己烯，理论产量为82 g ×0.2=16.4 g，但实际产量为12 g，所以百分产率为：

$$\frac{12}{16.4}\times100\%=73\%$$

在有机化学实验中，产率通常不可能达到理论值，这是由于下面一些因素影响所致：

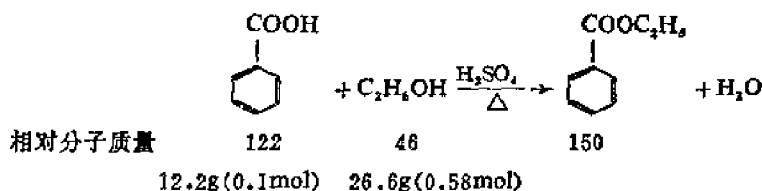
（1）可逆反应。在一定的实验条件下，化学反应建立了平衡，反应物不可能完全转化成产物。

（2）有机化学反应比较复杂，在发生主要反应的同时，一部分原料消耗在副反应中。

（3）分离和纯化过程中所引起的损失。

为了提高产率，常常增加其中某一反应物的用量。究竟选择哪一个物料过量要根据有机化学反应的实际情况，反应的特点，各物料的相对价格，在反应后是否易于除去，以及对减少副反应是否有利等因素来决定的。下面是在这种情况下计算产率的一个实例。

用12.2 g苯甲酸、35mL乙醇和4mL浓硫酸一起回流，制得苯甲酸乙酯12 g。这里，浓硫酸是用作这个酯化反应的催化剂。



从反应方程式中各物料的摩尔比很容易看出乙醇是过量的，故理论产量应根据苯甲酸来计算。0.1mol苯甲酸理论上应产生0.1mol即0.1×150=15 g苯甲酸乙酯。百分产率为

$$\frac{12}{15}\times100\%=80\%$$

1.9 手册的查阅及有机化学文献简介

化学文献是有关化学方面的科学研究、生产实践等的记录和总结。查阅化学文献是科学研究的一个重要组成部分，是培养动手能力的一个重要方面，是每个化学工作者应具备的基本功之一。

查阅文献资料的目的是为了了解某个课题的历史概况，目前国内外的水平，发展的动态及方向。只有“知己知彼”才能使你的工作起始于一个较高的水平，并有一个明确的目标。

文献资料是人类文化科学知识的载体，是社会进步的宝贵财富。因此，每个科学工作者必

须学会查阅和应用文献资料。但也应看到，由于种种原因，有的文献把最关键的部分，或叙述得不甚详尽，或避实谈虚。这就要求我们在查阅和利用文献时必须采取辨证的分析的方法对待之。

在这一节里把文献资料分为工具书和专业参考书、期刊杂志及化学文摘三部分予以简单介绍。

1.9.1 工具书和专业参考书

1．工具书

（1）化工辞典（第二版），王箴主编，化学工业出版社出版，1979年12月。

这是一本综合性化工工具书，收集了有关化学、化工名词1万余条，列出了该物质的分子式、结构式，基本的物理化学性质及相对密度、熔点、沸点、溶解度等数据，并有简要的制法和用途说明。化工过程的生产方式仅述主要内容及原理，书前有按笔画为顺序的目录，书末有汉语拼音检索。

（2）化学化工药学大辞典，黄天守编译，台湾大学图书公司出版，1982年1月。

这是一本关于化学、医药及化工方面较新较全的工具书。该书取材于多种百科全书，收录近万个化学、医药及化工等常用物质，采用英文名称按序排列方式。每一名词各自成一独立单元，其内容包括组成、结构、制法、性质、用途（含药效）及参考文献等。本书取材新颖，叙述详细。书末附有600多个有机人名反应。

（3）Aldrich，美国Aldrich化学试剂公司出版。这是一本化学试剂目录，它收集了1万8千多个化合物。一个化合物作为一个条目，内含相对分子质量、分子式、沸点、折光率、熔点等数据。较复杂的化合物还附了结构式。并给出了该化合物核磁共振和红外光谱谱图的出处。每个化合物并给出了不同包装的价格，这对有机合成、订购试剂和比较各类化合物的价格很有好处。书后附有分子式索引，便于查找，还列出了化学实验中常用仪器的名称、图形和规格。每年出一本新本。你若需要，只要填写附在书中的回执，该公司就会按照你的姓名、地址免费寄你参考。

（4）Stecher, P. G., The Merk Index, 9th Ed., 1976年。

该书的性质类似于化工辞典，但较详细。主要是有机化合物和药物。它收集了近一万种化合物的性质、制法和用途，4500多个结构式及42000条化学产品和药物的命名。化合物按名称字母的顺序排列，冠有流水号，依次列出1972—1976年汇集的化学文摘名称以及可供选用的化学名称、药物编码、商品名、化学式、相对分子质量、文献、结构式、物理数据、标题化合物的衍生物的普通名称和商品名。在Organic Name Reactions部分中，对在国外文献资料中以人名来称呼的反应作了简单的介绍。一般是用方程式来表明反应的原料和产物及主要反应条件，并指出最初发表论文的著作者和出处，同时将有关这个反应的综述性文献资料的出处一并列出，便于进一步查阅。此外，还专门有一节谈到中毒的急救；并以表格形式列出了许多化学工作者经常使用的有关数学、物理常数和数据、单位的换算等。卷末有分子式和主题索引。

（5）Handbook of Chemistry and Physics。

这是一本英文的化学与物理手册，于1913年出第1版。从50年代起，它几乎每年再版一次，到1988年已出版到69版。它的主编是Robert, C., Weast, Ph. D.。1957—1962年由Chemical Rubber Publishing Company出版；1964—1973年由The Chemical Rubber Co.出

版。1974—1988年改由CRC Press Inc. 出版。过去分上、下两册，由51版开始变为一册。内容分六个方面：

A部　数学用表：例如基本数学公式、度量衡的换算等；

B部　元素和无机化合物；

C部　有机化合物；

D部　普通化学：包括二组分和三组分恒沸混合物、热力学常数、缓冲溶液的pH值等；

E部　普通物理常数；

F部　其它。

在这里，仅对C部（有机化合物）作一简单介绍。

在“有机化合物”这部分中辑录了1979年国际纯粹和应用化学联合会对化合物的命名原则。这部分的主要内容是列出了14943个常见有机化合物的名称，别名和分子式、相对分子质量、颜色、结晶形状、比旋光度和紫外吸收、熔点、沸点、密度、折光率、溶解度和参考文献等物理常数。化合物是按照它的英文名称的字母顺序来排列的。查阅时，首先要知道化合物的英文名称和归属的类别。例如要查阅邻苯二甲酸酐的常数时，可从它的英文名称Phthalic acid anhydride去查。这样可以查到邻苯二甲酸酐的分子式为$C_8H_4O_3$，相对分子质量为148.12，熔点为131.5—132℃，在沸点时升华，以及它在水、醇、苯中的溶解度等。

要注意，凡属衍生物及带有取代基的化合物，大多列在母体化合物的项下。

如果不知道该化合物的英文名称，也可以从它的分子式去查。在C部有机化合物物理常数表后，有一个分子式索引（Formula Index），它按碳、氢数目的顺序而其它元素符号按英语字母的顺序（如$C_8H_{12}ClNO$）排列。以邻苯二甲酸酐为例，它的分子式为$C_8H_4O_3$，则在C_8部分可以找到$C_8H_4O_3$，在它后面附有11493的编号，再根据编号就可以查到邻苯二甲酸酐的常数了。由于有机化合物有同分异构现象，因此，在一个分子式下面常有许多个编号，那就需要逐条去查，看哪一条是我们所需要的化合物。所以使用分子式索引不像用英文名称查阅来得方便。

（6）Lange's Handbook of Chemistry, Dean, J. A. 主编，McGraw-Hill Company 出版，1985年。

本书于1934年出第1版，从第1版至第10版由Lange, N. A. 主编。第11版至第13版由 Dean, J. A. 主编。本书内容包括数学、综合数据和换算表、原子和分子结构、无机化学、分析化学、电化学、有机化学、光谱学、热力学性质、物理性质、其它等共十一章。

本书的一大特点是详细地辑录了各学科的一些重要理论和公式。如有关有机化合物沸点的计算，结合公式用实例进行计算。以1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1-环戊烯为例，其沸点根据公式和表格计算值为142.5℃，观察值为143.1℃。

本书已翻译为中文，名为《兰氏化学手册》，尚久芳等译，科学出版社出版，1991年3月。

（7）Heilbron, I. V., Dictionary of Organic Compounds, 5th Ed., 1982年。

本书收集常见的有机化合物近3万条，连同衍生物在内共约6万余条。内容为有机化合物的组成、分子式、结构式、来源、性状、物理常数、化合物性质及其衍生物等，并给出了制备这个化合物的主要文献资料。各化合物按名称的英文字母顺序排列。本书自第6版以后，每年出一补编，到1988年已出了第6补编。该书已有中文译本名为《汉译海氏有机化合物辞典》，

中文译本仍按化合物英文名称的字母顺序排列，在英文名称后面附有中文名称。因此，在使用中文译本时，仍然需要知道化合物的英文名称。

（8）Handbuch der Organischen Chemie（Beilstein）。

这部有机化学参考书由Beilstein, F. K. 主编的，因此也常称这本书为“Beilstein”。

这本书从1862年开始，经过20年至1882年写成第一版，分成二卷；1885—1889年写成第二版，分成三卷；1892—1899年写成第三版，分成四卷；以后这一工作由B. Prager和P. Jakobson继续主编，共分二十七卷，从1919年至1938年出齐，包括了1910年1月1日以前的全部主要资料。后来又由F. Richter主编第28、29二卷索引，及30、31二卷，此三十一卷总称为正编（Haüptwerk），后来又出了三套补编。

第一补编（Erstes Erganzungswerk）：共27卷，1928—1938年出齐，包括1919年底以前的文献资料。

第二补编（Zweites Erganzungswerk）：共29卷，分成31册，在1945—1957年出齐，包括1929年底以前的资料。

第三补编（Drittes Erganzungswerk）：由1958年开始出版，包括1930—1949年底以前的文献资料。

Beilstein一书有严格的编排原则，最简单的查阅方法是由分子式索引来查，查阅时先写出该化合物的分子式，式中的元素按下列次序排列：

C，H，O，N，Cl，Br，I，F，S，P，Ag…Zr（Ag…Zr按字母顺序排列）。

然后在总的分子式索引（包括正编，第一、第二补编的资料）中去找这一分子式，再找这一分子式下的化学名称，在该化合物名称后面，注有它在主编，第一、第二补编中所在的卷数及页数。此外，也可从主题索引中同样地查到。

为了便于大家掌握“Beilstein”的使用方法，现以对苯二酚和1,11-二溴十一烷为例来说明这本手册的使用方法。

（A）首先计算待查化合物的分子式

对苯二酚 HO—⟨苯环⟩—OH；$C_6H_6O_2$

1,11-二溴十一烷 $BrCH_2(CH_2)_9CH_2Br$；$C_{11}H_{22}Br_2$

（B）查阅29卷分子式索引

（a）对苯二酚：在第29卷171页找到$C_6H_6O_2$。在此项下有九个化合物，其中第四个德文名称为Hydrochinon为对苯二酚。此名称后面有6836，Ⅰ413，Ⅱ832等号码指示。这些数字说明在正编第6卷第836页可以找到对苯二酚这个化合物；在第一补编第6卷第413页、第二补编第6卷第832页可以找到这个化合物的有关资料。

（b）1,11-二溴十一烷：在第29卷1178页找到$C_{11}H_{22}Br_2$。在此项下有5个化合物，其中第三个德文名1,11-Dibromoundecan为1,11-二溴十一烷。此名称后面有1，Ⅰ66，Ⅱ132等页码指示。这说明这个化合物应编排于正编第1卷中，但在1910年以前还没有合成过它，而在第一补编第一卷第66页，第二补编第一卷第132页可以找到这个化合物。

至于目前出版的第三补编，我们不能从索引中查到，但是可以根据它在正编、第一补编、第二补编中的卷号和页码来查找。如1,11-二溴十一烷，虽在正编中无此化合物，但根据第一

补编可知它应排在正编第一卷168—170页中(根据第一补编第一卷第66页上方正中的H.1168—170)，此时查第三补编时即可按此线索发现在第三补编的第一卷519—538页之间每页的上方正中有H.1168,H.1169,H.1170等的页码指示（H代表正编，H.1168即在正编 第一卷第168页的那几个化合物在第三补编的这里出现)，于是在第三补编 第 一 卷 第 534 页 找 到 $C_{11}H_{24}$这是$C_{11}H_{22}Br_2$的母体，往后在第536页找到1,11-二溴十一烷。

本手册包括的内容非常全面，指出了每个化合物的来源，制备，物理性质（颜色、晶形、物理常数等)，化学性质，生理作用，用途，分析方法等。并注有原 始 文献资料的出处，以供进一步查考。

2．有机合成方面的专业参考书

（1）Organic Synthesis

本书最初由R. Adams和H. Gilman主编，后由A. H. Blatt担任主编。于1921年开 始出版，每年一卷，1988年为66卷。本书主要介绍各种有机化合物的制备方法；也介绍了一些有用的无机试剂制备方法。书中对一些特殊的仪器、装置往往是同时用文字和图形来说明。书中所选实验步骤叙述得非常详细，并有附注介绍作者的经验及注意点。书中每个实验步骤都经过其他人的核对，因此内容成熟可靠，是有机制备的良好参考书。

另外，本书每十卷有合订本（Collective Volume)，卷末附有分子式、反应类型、化合物类型、主题等索引。在1976年还出版了合订本1—5集（即1—49卷）的累 积索 引，可供阅读时查考。54卷、59卷、64卷的卷末附有包括本卷在内的前5卷的作者和主题累积索引；每卷末也有本卷的作者和主题索引。另外,《有机合成》合订本的第1、 2两集已分别于1957年和1964年译成中文。

（2）Organic Reactions

本书由Adams, R. 主编。自1951年开始出版，刊期并不固定，约为一年半出一卷。1988年已出35卷。本书主要是介绍有机化学中有理论价值和实际意义的反应。每个反应都分别由在这方面有一定经验的人来撰写。书中对有机反应的机理、应用范围、反应条 件 等 都 作了详尽的讨论。并用图表指出在这个反应的研究工作中作过哪些工作。卷末有以前各卷的作者索引和章节及题目索引。

（3）Fieser, L. F. and Fieser, M. Reagents for Organic Synthesis

这是一本有机合成试剂的全书，书中收集面很广。第一卷于1967年出版，其中将1966年以前的著名有机试剂都做了介绍。每个试剂按英文名称的字母顺序排列。本书对入选的每个试剂都介绍了化学结构、相对分子质量、物理常数、制备和纯化方法、合成方面的应用等。并提出了主要的原始资料以备进一步查考。每卷卷末附有反应类型、化合物类型、合成目标物、作者和试剂等索引。

第二卷出版于1969年，收集了1969年以前的资料，并对第一卷部分内容做了补充。其后每卷都收集了相邻两卷间的资料。至1988年已出版到第13卷。

（4）Synthetic Method of Organic Chemistry

本书由Alan F. Finch主编，是一本年鉴。第1卷出版于1942—1944年。当时由Theilheimer, W. 主编，所以现在该书叫Theilheimer's Synthetic Method of Organic Chemistry。每年出一卷。1988年出版到第42卷。本书收集了生成各种键的较新及较有价值的方法。卷末附

有主题索引和分子式索引。

3. 有机化学实验参考书

除本书第一版外，近年来国内陆续出版了一些有机化学实验教科书，并从国外引进了不少同类教材，现列举如下：

（1）有机化学实验，北京大学化学系有机教研室编，北京大学出版社，1990年。

本书共分6章，简单扼要地介绍了分离、提纯和光谱法鉴定有机化合物结构等有机化学实验技术和基本知识。共选择有机合成实验71个，包括了一些较新的反应类型和实验技术。第6章叙述了有机化合物和元素的定性鉴定。

（2）有机化学实验 谷珉珉等编著，复旦大学出版社，1991年。

本书共分5个部分。第1部分为基本知识；第2部分包含18个基本操作；第3部分为实验，共列入66个实验，它们可组成15套多步骤实验；第4部分为未知物的鉴定；第5部分为附录。

（3）有机化学实验（第2版） 曾昭琼主编，高等教育出版社，1986年。

本教材系按照全国高师化学系有机化学教学大纲的要求进行编写的。全书共分5个部分。本书适用于师范院校有机化学实验教学。

（4）有机化学实验，许遵乐，刘汉标主编，中山大学出版社，1988年。

本书共分四个部分，第一部分为有机化学实验的一般知识；第二部分介绍有机化合物的分离和提纯技术；第三部分为有机化合物物理性质的测定和应用；第四部分是有机化学实验，共含80个实验。

（5）有机化学实验技术 本书编写组编，科学出版社，1978年。

本书分四个部分：一、实验室基础知识；二、有机化合物的分离和提纯；三、物理性质的测定和应用；四、催化氢化实验技术。书末附有一些常用的数据表。本书对有机化学所用的实验技术，叙述比较详尽。

（6）Organic Experiments, 3rd Ed., Lowis F. Fieser, Kenneth L. Williamson, D. C. Heath and Company, 1983年

本书在1935年出版，当时书名为《有机化学实验》，这一名称一直沿用到1941年的第2版，1955年的第3版和1957年的第3版修订本中。从1964年起改用《有机实验》，于1964年，1968年，1975年，1979年，1983年出了第1、2、3、4和5版。Williamson是本版的作者之一。

在1964年作者对此书的第三版加以修订。由于与原书有较重大的变化，故改用Organic, Experiments的书名。和前者相比，它增加了不少新的反应和技术，例如，Wittig反应，苯炔反应，卡宾反应，催化氢化，催化氧化，高温及低温下的二烯合成，薄层色谱和利用笼包络合物的分离等。本书的第3版已译成中文。

（7）Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4th Ed., Longman Group Limited, 1978年

这是一本较完备的实验教科书。内容主要分三个方面，即实验操作技术、基本原理及实验步骤、有机分析。很多常用的有机化合物的制备方法大都可以在这里找到，而且实验步骤比较成熟。

（8）Thomas L. Jacobs, William E. Truce, G. Ross Robertson, Laboratory Practice

of Organic Chemistry, 5th Ed., MacMillan Publishing Co. Inc., 1974年

这是一本较新的有机化学实验教科书，书中除一般典型基本操作外，较简要地介绍了红外光谱、核磁共振谱在有机化学中的应用，同时在一些合成实验中给出了有关的谱图，进一步把解析谱图与合成实验联系了起来。同时作者认为气相色谱和波谱技术在有机合成中的应用，只能充实但不能代替原有的基本操作，故对有机实验操作给予了足够的重视。书中最后文献实验一节对更新实验内容、选择文献实验课题都具有参考价值。

1.9.2 有关期刊杂志

目前世界各国出版的有关化学的期刊杂志有近万种，直接的原始性化学杂志也有上千种，在这里将介绍与有机化学有关的主要中文和外文杂志。

1. 中国杂志

（1）中国科学：月刊，本期刊英文名Scientia Sinica。于1951年创刊（1951—1966；1973—）。原为英文版，自1972年开始出中文和英文两种文字版本。刊登我国各个自然科学领域中有水平的研究成果。中国科学分为A、B两辑，B辑主要包括化学、生命科学、地学方面的学术论文。

（2）科学通报，半月刊（1950年创刊），它是自然科学综合性学术刊物，有中、外文两种版本。

（3）化学学报，月刊（1933—）。原名中国化学会会志。主要刊登化学方面有创造性的、高水平的和重要意义的学术论文。

（4）高等学校化学学报，月刊（1980年—）。它是化学学科综合性学术期刊。除重点报道我国高校师生创造性的研究成果外，还反映我国化学学科其它各方面研究人员的最新研究成果。

（5）有机化学，双月刊（1981—）。刊登有机化学方面的重要研究成果等。

（6）化学通报，月刊（1952—1966，1973—）。以报道知识介绍、专论、教学经验交流等为主，也有研究工作报道。

（7）Chinese Chemical Letters，月刊（1990—）。刊登化学学科各领域重要研究成果的简报。

（8）各综合性大学学报。

2. 英国主要有关期刊

（1）Journal of Chemical Society简称为J. Chem. Soc. 或Soc. (1841—)

本刊为英国化学会会志，月刊。由1962年起取消了卷号，按公元纪元编排。本刊为综合性化学期刊，有研究论文，包括无机、有机、生物化学、物理化学。全年末期有主题索引及作者索引。从1970年起分四辑出版，均以公元纪元编排，不另设卷号。

a. Dolton Transactions：主要刊载无机化学、物理化学及理论化学方面的文章。

b. Perkin Transactions Ⅰ：Organic and Bio-Organic Chemistry.

Ⅱ：Physical Organic Chemistry.

c. Faraday Transactions Ⅰ：Physical Chemistry.

Ⅱ：Chemical Physics.

d. Chemical Communication.

（2）Chemical Society Reviews(London)

本刊前身为Quarterly Reviews(London) 是一个季刊，自1947年起每年出四期，刊载化学方面的评述性文章。自1972年起改为现在名称，性质同前。

3．美国主要有关期刊

（1）Journal of the American Chemical Society简称为J. Am. Chem. Soc.

这本美国化学会会志是自1879年开始的综合性双周期刊。主要刊载研究工作的论文，内容涉及无机化学，有机化学，生物化学，物理化学，高分子化学等领域，并有书刊介绍。每卷末有作者索引和主题索引。

（2）Journal of the Organic Chemistry简称为J. Org. Chem.

这本有机化学杂志开始于1936年，为月刊。主要刊载有机化学方面的研究工作论文。

（3）Chemical Reviews简称为Chem. Rev.

这本化学评论开始于1924年，为双月刊。主要刊载化学领域中的专题及发展近况的评论。内容涉及无机化学，有机化学，物理化学等各方面的研究成果与发展概况。

4．德国主要有关期刊

（1）Chemische Berichte简称为Ber.

这本德国化学会会志开始于1868年，为双月刊。原名为Berichte der Deutschem Chemischen Gesellschaft。1947年开始改用现在名称。内容以有机化学方面的研究论文为主，也有一些无机化学，物理化学方面的内容。

（2）Annalen der Chemie Justus Liebigs简称为Ann.

这本化学记录开始于1832年，为不定期刊物。内容以有机化学方面的研究论文为主，也有其它化学方面的内容。

（3）Angewandt Chemie简称为Angew. Chem.

这本德文的应用化学杂志创刊于1888年，为半月刊。有机化学方面的内容占了刊物的很大篇幅。刊载的论文有研究工作简报、通讯以及有关专题的评述。本杂志自1962年起出版英文国际版。

5．前苏联主要有关期刊

（1）Журнал Общей Химии简称为ЖОХ.

这本俄文的普通化学杂志，创刊于1869年，在1879年至1930年间曾改名为俄国物理化学会会志，简称为：жрфхо。1930年后俄国物理化学会会志发展成为普通化学，应用化学与物理化学等期刊。

（2）Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических. Наук 简称为 изв. АН.СССР охн.

这本苏联科学院报告化学部分开始于1907年，为双月刊。它的前身是俄国科学院院报，1940年改用现在名称。

（3）Успехи Химии简称为Усп. Хим.

这本俄文的化学成就开始于1932年，为月刊。主要刊载化学方面综述性文章。

6．与有机化学专业内容有关的还有几本国际性杂志

（1）Tetrahedron

这本名为四面体的杂志开始于1957年，它主要是为了迅速发表有机化学方面的研究工作和评论性综述文章。原为月刊，自1968年起改为半月刊。

（2）Tetrahedron Letters

这本四面体通信主要是为了迅速发表有机化学方面的初步研究工作。这两本国际性杂志中大部分论文是用英文写的，也有用德文或法文写的论文。

（3）Synthesis

这本国际性的合成杂志创刊于1973年，主要刊载有机化学合成方面的论文。

（4）Journal of Organometallic Chemistry(1963—)

这本国际性的金属有机化学杂志简称为J. Organomet. Chem.

（5）Organic Preparation and Procedures International (The new Journal for Organic Synthesis)

这本美国出版的国际有机制备与步骤杂志，简称OPPI。创刊于1969年，原称《Organic Preparations and Procedures》，自1971年第3卷始改用现名，为双月刊。这本杂志主要刊载有机制备方面最新成就的论文和短评。其中还包括有机化学工作者需要使用的无机试剂的制备，光化学合成及化学动力学测定用新设备等。

其它偏重有机化学方面的期刊杂志还有：

（1）Bulletin de la Société Chimique de France

这本法国化学会会志可简称为Bull. Soc. Chim. France(1858—)。

（2）Helvetica Chimica Acta(1918—)

这本瑞士化学会会志简称为Helv. Chim. Acta.。

（3）Monatschefte für Chemie(1880—)

这本奥地利化学月报简称为Monatsh。

（4）Recuil des Travaux Chimiques des Pays-Bas(1882—)

这本荷兰化学文选简称为Rec. Trav. Chim., 论文用英文、法文或德文写成。

1.9.3 化学文摘（主要介绍美国化学文摘）

据报道目前世界上每年发表的化学、化工文献达几十万篇，如何将如此大量、分散的、各种文字的文献加以收集，摘录，分类，整理，使其便于查阅，这是一项十分重要的工作，化学文摘就是处理这种工作的杂志。

美国、德国、俄罗斯、日本都有文摘性刊物，其中以美国化学文摘为最重要。简单介绍如下：

美国化学文摘（Chemical Abstracts）简称为C. A.，创刊于1907年。自1962年起每年出二卷。自1967年上半年即67卷开始，每逢单期号刊载生化类和有机化学类内容；而逢双期号刊载大分子类、应化与化工、物化与分析化学类内容。有关有机化学方面的内容几乎都在单期号内（即1,3,5,…25）。

美国化学文摘C. A. 包括两部分内容：（一）从资料来源刊物上将一篇文章按一定格式缩减为一篇文摘。再按索引词字母顺序编排，或给出该文摘所在的页码或给出它在第一卷栏数及段落。现在发展成一篇文摘占有一条顺序编号。（二）索引部分，其目的是用最简便、最科学的方法既全又快地找到所需资料的摘要，若有必要再从摘要列出的来源刊物寻找原始文献。

C. A. 的优点在于从各方面编制各种索引，使读者省时、全面地找到所需要的资料。因此，掌握各种索引的检索方法是查阅C. A. 的关键。

C. A. 在文摘的编排和索引的类别方面从创刊以来作过不少改进，为了便于查找，简介如下：

1907—1934各卷索引中的数字代表文摘所在页数。

1935—1946上述数字代表文摘所在栏数（每页分两栏），最后再附加一个小体数字表示文摘位于该栏内第几段（一栏分9段）。如9083₄表示该文摘在这一卷的9083栏内第4段中可以找到。

1947—1967编排同前，但将表示段数的小字体改用英文字母a至i代替。如9083d等。

自第67卷开始至今，上述数字不再代表页数或栏数，而是代表第几号文摘，即每一条文摘有一个编号，如9083d就代表9083号文摘，对号入座就可以找到，后面的字母d是计算机编码用的，一般查阅可以不去管它。

号码前面冠有B，P，R等字母，它们的含义是：

B代表该条文摘是介绍一本书（Book）

P代表该条文摘是介绍一篇专利（Patent）

R代表该条文摘是一篇综述性文章（Review）

由于C. A. 的索引系统编得比较完善，每期收编的文章又很多，因此充分利用索引来查阅所需文献，比较省时间，使用熟练以后也很方便。每期C. A. 的后面都有主题索引（关键词索引）、作者索引和专利号索引。每卷末又专门出版包括全卷内容的各种索引，每五年（1956年前每十年）还出版包括这五年（十年）全部内容的各种索引，可以在短时间内找出5—10年内发表过的大部分有关文献的摘要。这种索引系统是其它文摘所没有的。

自1967年以来，年度索引的内容又有所扩大，除了主题索引、作者索引、分子式索引和专利索引以外，还陆续增加了环系索引、索引指南和登记号码索引，自76卷开始，又将主题索引划分为两部分，即普通主题索引和化学物质索引。现将各种索引简单介绍如下：

（1）主题索引（Subject Index）　在每期后面有关键词索引（Key Words Index），自76卷开始的年度索引和第9次累积索引（1972—1976）中主题索引开始分为普通主题索引（General Subject Index）和化学物质索引（Chemical Substance Index）两部分。前者内容包括原来主题索引中属一般化学论题的部分，后者以化合物（及其衍生物）为题，主要提供有关化合物的制备、结构、性质、反应等方面的文摘号。在这种索引系统中，化学物质将给以一个特定的CAS号码。

（2）作者索引（Author Index）　姓在前，名在后，姓和名之间用（，）分开。欧美人平常的写法是把名字写在姓前面，中间不加（，），名字一般特别是第二个字，用字头（第一个字母）加（.）缩写来表示。

俄文人名、日文人名和中文人名均有规定的音译法，日文人名写的是汉文，要按日文读音译成英文，中文人名是按罗马拼音（不是现在国内的汉语拼音）译成英文。

（3）分子式索引（Formula Index）　含碳的化合物首先按分子式中C的原子数，其次按H的原子数排列，然后才是其它元素按字母顺序排列。不含碳的化合物以及各元素一律按字母顺序排列。

（4）专利索引（Patent Index）和专利协调（Patent Concordance） 专利索引是分国别按专利号排的，前后期的专利号有很大的交叉，不能只查一年。许多国家往往将同一个专利在几个国家中注册取得专利权，即同一专利内容往往可以在几个国家的专利中查到（专利号不同）。在58卷以后每期和年度索引中都有专利协调一章，专门查这件事。我们可以利用这一点，如果某一国家的某号专利在国内没有收藏，或看不懂这种语言，可以查一查专利协调中相同内容的别国专利有没有，这就扩大了查阅范围，同时也可以避免重复查找内容相同的专利，因此拿到一个专利号要查阅时，最好先查一查专利协调。

（5）环系索引（Index of Ring System） 也称为杂原子次序索引。它给出各种杂环化合物在C. A. 中所用的分子式，然后可以从分子式索引中查出，从66卷采用。

（6）索引指南（Index Guide） 自69卷开始每年出一次。内容包括：（a）交叉索引（Cross Index），可以帮助选定主题和关键词。（b）同名物。（c）各种典型的结构式。（d）词义范围注解。（e）商品名称检索等。此索引系统在第8次累积索引（1967—1971）中也已开始使用。

（7）登记号码索引（Register Number Index） 从62卷开始收入C. A. 的每种化合物都给一个登记号，简称CAS号码，今后沿用不变。这种号码主要是计算机归档号，与化合物组成和结构等无任何联系。这种CAS号码出现于71卷以后的主题索引和分子式索引上，也出现于同时期的有机化学杂志(J. Org. Chem.)上，利用这个号码还可以互查化合物的英文名称和分子式。

（8）来源索引（Source Index） 这是以专册形式出版的索引，于1970年出版。列举了C. A. 中摘引的原文出处，期刊的全名（俄、日、中文等仍为英译名）、缩写等，C. A. 目前所摘引的期刊已超过一万种。1970年后每年出补编一册。1961年以前附在C. A. 内的期刊表，即来源索引的前身。

另外关于化合物的命名法还可以查阅1916，1937，1945，1962年的C. A.。

C. A. 中每条摘要的内容及编排顺序如下：

（1）题目。

（2）作者姓名。

（3）作者工作单位，在作者姓名后的括号内。

（4）原始文献的来源包括：（a）期刊名称或缩写（斜体字）；（b）卷号（黑体字）；（c）期号（在括号内）；（d）起止页数，如456—68表示自456页至468页；（e）文摘本身；（f）摘录人姓名。

初学者在阅读C. A. 时常见到许多难以辨认的缩写，可查每卷第一期前面的简字表。

最后必须强调一点，在查阅C. A. 的主题索引前一定要查阅索引指南（Index Guide），以核对选用的某化合物的关键词(Key Word)是否与C. A. 编制索引时采用的化合物的关键词相同。若不一致时，被检索的这一卷索引指南或有关的累积索引指南中会告诉你所选用化合物的对应名词。例如：丁酸的英文普通命名法的命名为butyric acid。但现在C. A. 做索引时采用IUPAC系统。因此，在Index Guide中指示你选用(See)butanoic acid。又如一些商业名称，也能在指南上找到索引用的正确名称。如Mendok——植物生长调节剂的商业名，在索引指南上注出See propanoic acid; 2,3-dichloro-2-methyl-, sodium salt，所以商业名称Mendok指的是2,3-二氯-2-甲基丙酸钠这一化合物。

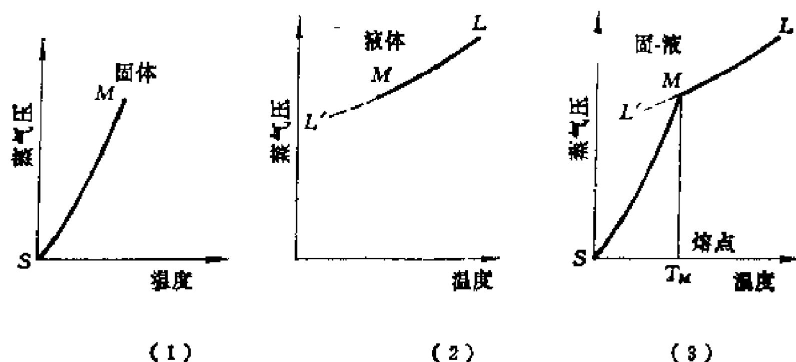
第二部分　有机化合物的物理性质及有机化合物结构鉴定

2.1　熔点的测定及温度计校正

通常当结晶物质加热到一定的温度时，即从固态转变为液态，此时的温度可视为该物质的熔点。然而熔点的严格定义，应为固液两态在大气压力下成平衡时的温度。纯粹的固体有机化合物一般都有固定的熔点，即在一定压力下，固液两态之间的变化是非常敏锐的，自初熔至全熔（熔点范围称为熔程），温度不超过0.5—1℃。如该物质含有杂质，则其熔点往往较纯粹者为低，且熔程也较长。这对于鉴定纯粹的固体有机化合物来讲具有很大价值，同时根据熔程长短又可定性地看出该化合物的纯度。

2.1.1　物质的熔点，基本原理

如果在一定温度和压力下，将某物质的固液两相置于同一容器中，这时可能发生三种情况：固相迅速转化为液相（固体熔化）；液相迅速转化为固相（液体固化）；固相液相同时并存。为了决定在某一温度时哪一种情况占优势，我们可以从物质的蒸气压与温度的曲线图来理解。图2.1（1）表示固体的蒸气压随温度升高而增大的曲线。图2.1（2）表示该液态物质的蒸气压-温度曲线。如将曲线（1）和（2）加合，即得到图2.1（3）曲线。由于固相的蒸气压随温度变化的速率较相应的液相大，最后两曲线就相交，在交叉点M处（只能在此温度时）固液两相可同时并存，此时的温度T_M即为该物质的熔点。当温度高于T_M时，这时固相的蒸气压已较液相的蒸气压大，因而就可使所有的固相全部转变为液相；若低于T_M时，则由液相转变为固相；只有当温度为T_M时，固液两相的蒸气压才是一致的，此时固液两相方可同时并存。这就是纯粹晶体物质所以有固定和敏锐熔点的道理。一旦温度超过T_M，甚至只有几分之一度时，如有足够的时间，固体就可全部转变为液体。所以要精确测定熔点，在接近熔点时加热速度一定要慢，温度的升高每分钟不能超过1—2℃。只有这样，才能使整个熔化过程尽可能接近于两相平衡的条件。



（1）　　（2）　　（3）

图 2.1　物质的温度与蒸气压曲线图

当有杂质存在时（假定两者不成固溶体），根据拉乌耳(Raoult)定律可知，在一定的压力和温度下，在溶剂中增加溶质的物质的量，导致溶剂蒸气分压降低（图2.2中 M_1L_1），因此该化合物的熔点必较纯粹者为低。举例来说，纯粹的α-萘酚熔点为95.5℃，在此温度时加入少量的萘（熔点 80℃），萘溶解在熔化成液体的α-萘酚中，导致液相中α-萘酚的蒸气压下降，

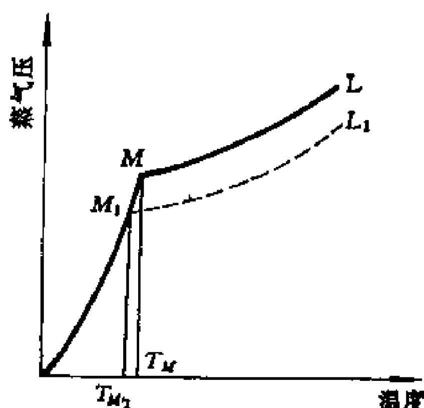


图 2.2 α-萘酚混有少量萘时的蒸气压降低图

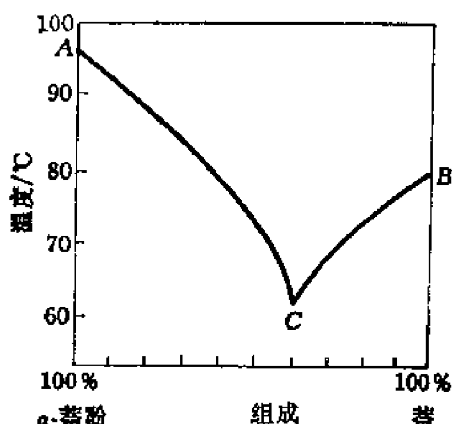


图 2.3 α-萘酚与萘的摩尔组成与熔点的关系图

α-萘酚固液两相的平衡点破坏，固相迅速地转变为液相。只有温度下降才能使固液两相重新达到平衡。从图2.2中可以看出，固体α-萘酚的蒸气压和萘-α-萘酚溶液中α-萘酚的蒸气压依它们各自的曲线下降，在M_1处相交，此时液相中α-萘酚的蒸气压才能与其纯粹固相的蒸气压一致。一旦温度超过T_{M1}(全熔点)时，即全部转变为液相，因此它较纯粹的α-萘酚的熔点为低。若将α-萘酚与萘以不同比例混合，测其熔点，可得一曲线（见图2.3，曲线上的点为全熔点）。曲线AC表示在α-萘酚中逐渐加入萘，直至萘的摩尔分数为0.605时α-萘酚熔点的降低情况。曲线BC表示在萘中逐渐加入α-萘酚，直至α-萘酚的摩尔分数为0.395时萘熔点的降低情况。在曲线中的交叉点C为最低共熔点，这时的混合物能像纯粹物质一样在一定的温度时熔化。但要注意它不是一种化合物，因为在固体析出时可以从显微镜下观察到两个组分不同的晶体，所以它是一种均匀的机械混合物。

现在来讨论一下在α-萘酚中含有少量(萘设其全熔温度为T_{M1})的熔化情况。当此混合物加热到61℃时即开始熔化，固相中剩下纯粹的α-萘酚，在继续加热熔化过程中，因为纯粹α-萘酚的不断熔入，液相的组分不断在改变，使液相中杂质（萘）的浓度相对地变得更低了，故固液平衡所需的温度也要随着上升。当温度超过T_{M1}时即全部熔化。由此可知若有杂质存在，固液平衡时不是一个温度点，而是由61℃—T_{M1}一段，其间固相和液相平衡时的相对量在改变。这说明了杂质的存在不但使初熔温度降低，还会使熔程变长。所以在测熔点时一定要记录初熔和全熔的温度。但是在实际测定熔点的过程中，如杂质的含量很少时会看不到真正的初熔过程，可能观察的熔程并不一定很长。

上面所述是测定含有杂质的有机化合物的熔点时最普遍的情况，因而通常将熔点相同的两物质混合后测定熔点，如无降低现象即认为两物质相同（至少测定三种比例，即1:9，1:1和9:1）。但有时（如形成新的化合物或固溶体）两种熔点相同的不同物质混合后熔点并不降低或

反而升高。虽然混合熔点的测定，由于有少数例外情况而不绝对可靠，但对于鉴定有机化合物仍有很大的实用价值。

2.1.2 实验操作

1．熔点管的制备

见“简单玻璃工操作”一节（第一部分1.5.3）

2．样品的装入

放少许待测熔点的干燥样品（约0.1g）于干净的表面皿上，用玻棒或不锈钢刮刀将它研成粉末并集成一堆。将熔点管开口端向下插入粉末中，然后把熔点管开口端向上，轻轻地在桌面上敲击，以使粉末落入和填紧管底。最好取一支长约30—40cm的玻管，垂直于一干净的表面皿上，将熔点管从玻管上端自由落下，可更好地达到上述目的。为了要使管内装入高约2—3mm紧密结实的样品，一般需如此重复数次。一次不宜装入太多，否则不易夯实。沾于管外的粉末须拭去，以免玷污加热浴液。要测得准确的熔点，样品一定要研得极细，装得结实，使热量的传导迅速均匀。对于蜡状的样品，为了解决研细及装管的困难，只得选用较大口径（2mm左右）的熔点管。

3．熔点浴

熔点浴的设计最重要的是要使受热均匀，便于控制和观察温度。下面介绍两种在实验室中最常用的熔点浴。

（1）提勒(Thiele)管　又称b形管，如图2.4(1)所示。管口装有开口软木塞，温度计插入其中，刻度应面向木塞开口，其水银球位于b形管上下两叉管口之间，装好样品的熔点管，借少许浴液粘附于温度计下端，使样品的部分置于水银球侧面中部[见图2.4(3)]。b形管中装入加热液体（浴液），高度达上叉管处即可。

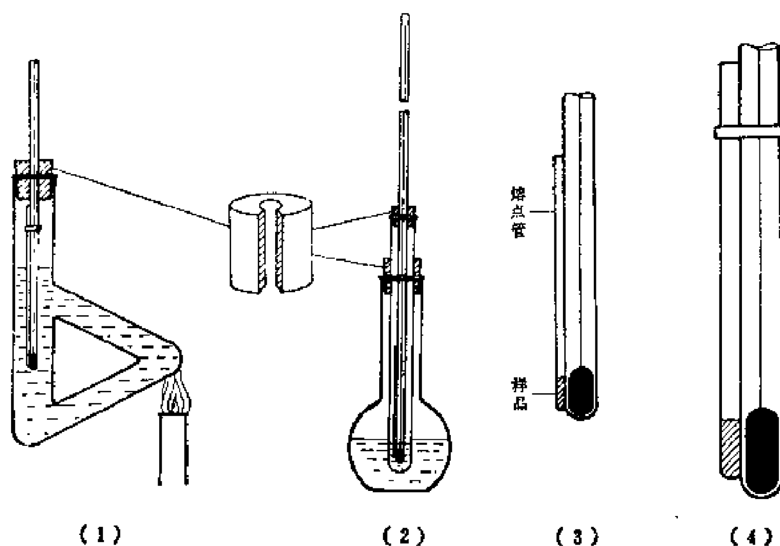


图 2.4　测熔点的装置

在图示的部位加热，受热的浴液作沿管上升运动，从而促成了整个b形管内浴液呈对流循环，使得温度较为均匀。

（2）双浴式　如图2.4(2)所示。将试管经开口软木塞插入250mL平底（或圆底）烧瓶

内，直至离瓶底约1cm处，试管口也配一个开口橡皮塞或软木塞，插入温度计，其水银球应距试管底0.5cm。瓶内装入约占烧瓶2/3体积的加热液体，试管内也放入一些加热液体，使在插入温度计后，其液面高度与瓶内相同。熔点管粘附于温度计水银球旁，和在b形管中相同。

在测定熔点时凡是样品熔点在220℃以下的，可采用浓硫酸作为浴液。因高温时，浓硫酸将分解放出三氧化硫及水。长期不用的熔点浴应先渐渐加热去掉吸入的水分，如加热过快，就有冲出的危险。

当有机物和其它杂质触及硫酸时，会使硫酸变黑，有碍熔点的观察，此时可加入少许硝酸钾晶体共热后使之脱色。

除浓硫酸以外，亦可采用磷酸（可用于300℃以下）、石蜡油或有机硅油等。如将7份浓硫酸和3份硫酸钾或5.5份浓硫酸和4.5份硫酸钾在通风橱中一起加热，直至固体溶解，这样的溶液可应用在220—320℃的范围。若以6份浓硫酸和4份硫酸钾混合，则可使用至365℃。但此类加热液体不适用于测定低熔点的化合物，因为它们在室温下呈半固态或固态。

4．熔点的测定

（1）毛细管熔点测定法　将提勒管垂直夹于铁架上，按前述方法装配完备，以浓硫酸作为加热液体，用温度计水银球蘸取少许硫酸滴于熔点管上端外壁上，即可使之粘着。或剪取一小段橡皮管，将此橡皮圈套在温度计和熔点管的上部[图2.4（4）]。将粘附有熔点管的温度计小心地伸入浴中。以小火在图示部位缓缓加热。开始时升温速度可以较快，到距离熔点10—15℃时，调整火焰使每分钟上升约1—2℃。愈接近熔点，升温速度应愈慢（掌握升温速度是准确测定熔点的关键）。这一方面是为了保证有充分的时间让热量由管外传至管内，以使固体熔化；另一方面因观察者不能同时观察温度计所示度数和样品的变化情况。只有缓慢加热，才能使此项误差减小。记下样品开始塌落并有液相（俗称出汗）产生时（初熔）和固体完全消失时（全熔）的温度计读数，即为该化合物的熔程。要注意，在初熔前是否有萎缩或软化、放出气体以及其它分解现象。例如一物质在120℃时开始萎缩，在121℃时有液滴出现，在122℃时全部液化，应记录如下：熔点121—122℃，120℃时萎缩。

熔点测定，至少要有两次重复的数据。每一次测定都必须用新的熔点管另装样品，不能将已测过熔点的熔点管冷却，使其中的样品固化后再作第二次测定。因为有时某些物质会产生部分分解，有些会转变成具有不同熔点的其它结晶形式。测定易升华物质的熔点时，应将熔点管的开口端烧熔封闭，以免升华。

如果要测定未知物的熔点，应先对样品粗测一次。加热速度可以稍快，知道大致的熔点范围后，待浴温冷至熔点以下约30℃左右，再取另一根装样的熔点管作精密的测定。

熔点测好后，温度计的读数须对照温度计校正图进行校正。

一定要待熔点浴冷却后，方可将浓硫酸倒回瓶中。温度计冷却后，用废纸擦去硫酸，方可用水冲洗，否则温度计极易炸裂。

（2）用熔点测定仪测定熔点　该仪器（图2.5）主要由电加热系统、温度计和显微镜组成。测定熔点时，样品放在两片洁净的载片玻璃之间，置于热浴中，调节显微镜高度，观察被测物质的晶形。先拧开加热旋扭，使温度快升，到温度低于熔点10—15℃时，换开微调旋扭，减慢升温速度，使每分钟上升1—2℃。其它事项与提勒管测定法雷同。

当要重复测定时，可将金属冷却圆板置于热浴中。热交换后的圆板，用冷水冷却。如此重

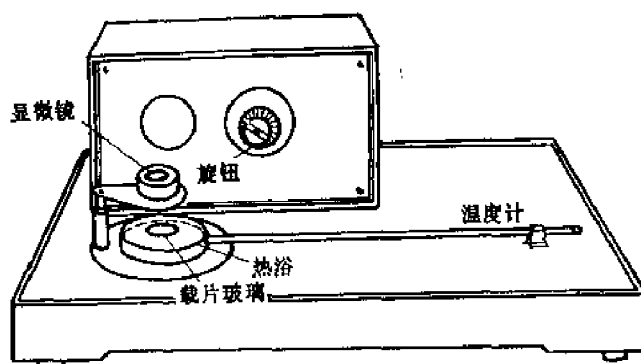


图 2.5 熔点测定仪

复数次，使温度很快降下来。

5. 温度计校正

用以上方法测定熔点时，温度计上的熔点读数与真实熔点之间常有一定的偏差。这可能是由于温度计的质量所引起。例如一般温度计中的毛细孔径不一定是很均匀的，有时刻度也不很精确。其次，温度计有全浸式和半浸式两种。全浸式温度计的刻度是在温度计的汞线全部均匀受热的情况下刻出来的，而在测熔点时仅有部分汞线受热，因而露出的汞线温度当然较全部受热时为低。另外经长期使用的温度计，玻璃也可能发生体积变形而使刻度不准。因此，若要精确测定物质的熔点，就须校正温度计。为了校正温度计，可选用一标准温度计与之比较。通常也可采用纯粹有机化合物的熔点作为校正的标准。通过此法校正的温度计，上述误差可一并除去。校正时只要选择数种已知熔点的纯粹化合物作为标准，测定它们的熔点，以观察到的熔点作纵坐标，测得熔点与应有熔点的差数作横坐标，画成曲线。在任一温度时的校正值可直接从曲线中读出。

用熔点方法校正温度计的标准样品如下，校正时可以具体选择。

水-冰[①]	0℃
α-萘胺	50℃
二苯胺	54—55℃
对二氯苯	53.1℃
苯甲酸苄酯	71℃
萘	80.55℃
间二硝基苯	90.02℃
二苯乙二酮	95—96℃
乙酰苯胺	114.3℃
苯甲酸	122.4℃
尿素	132.7℃

① 零点的测定最好用蒸馏水和纯冰的混合物。在一个15×2.5cm的试管中放置蒸馏水20mL，将试管浸在冰盐浴中至蒸馏水部分结冰，用玻棒搅动使之成冰-水混合物。将试管自冰盐浴中移出，然后将温度计插入冰-水中，轻轻搅动混合物，到温度恒定后（2—3min）读数。

二苯基羟基乙酸	151℃
水杨酸	159℃
对苯二酚	173—174℃
3,5-二硝基苯甲酸	205℃
蒽	216.2—216.4℃
酚酞	262—263℃
蒽醌	286℃(升华)

熔点的测定

（1）测定尿素的熔点(mp 132.7℃)。

（2）测定肉桂酸的熔点(mp 133℃)。

（3）测定50%尿素和50%肉桂酸混合样品的熔点。

（4）由教师提供未知物1—2个，测定熔点并鉴定之。

本实验约需4 h。

[思考题]

（1）三个瓶子中分别装有A，B，C三种白色结晶的有机固体，每一种都在149—150℃熔化。一种50:50 A与B的混合物在130—139℃熔化，一种50:50A与C的混合物在149—150℃熔化。那末50:50 的B与C的混合物在什么样的温度范围内熔化呢？你能说明A，B，C是同一种物质吗？

（2）测定熔点时，若遇下列情况，将产生什么结果？

（*a*）熔点管壁太厚。

（*b*）熔点管底部未完全封闭，尚有一针孔。

（*c*）熔点管不洁净。

（*d*）样品未完全干燥或含有杂质。

（*e*）样品研得不细或装得不紧密。

（*f*）加热太快。

（复核：涂思龙，沈凤嘉）

2.2 沸点及其测定

2.2.1 原理

液体化合物的沸点，是它的重要物理常数之一。在使用、分离和纯化过程中，具有很重要的意义。

一个化合物的沸点，就是当它受热时其蒸气压升高，当达到与外界大气压相等时，液体开始沸腾，这时液体的温度就是该化合物的沸点。根据液体的蒸气压-温度曲线（图2.6）可知，一个物质的沸点与该物质所受的外界压力（大气压）有关。外界压力增大，液体沸腾时的蒸气压加大，沸点升高；相反，若减小外界的压力，则沸腾时的蒸气压也下降，沸点就低。

作为一条经验规律，在0.1MPa(760mmHg)附近时，多数液体当压力下降1.33kPa（10 mmHg)，沸点约下降0.5℃。在较低压力时，压力每降低一半，沸点约下降10℃。

由于物质的沸点随外界大气压的改变而变化，因此，讨论或报道一个化合物的沸点时，一定要注明测定沸点时外界的大气压，以便与文献值相比较。

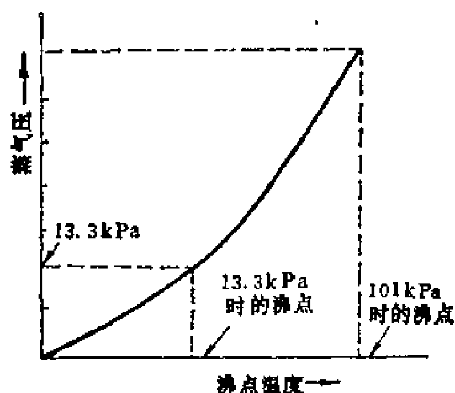


图 2.6 液体的蒸气压与温度曲线

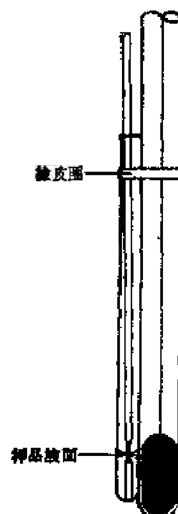


图 2.7 微量法测定沸点装置

2.2.2 微量测定沸点的方法

沸点测定分常量法与微量法两种。常量法的装置与蒸馏操作相同。液体不纯时沸程很长（常超过3℃），在这种情况下无法测定液体的沸点，应先把液体用其它方法提纯后，再进行测定沸点。

微量法测定沸点可用图2.7的装置。置1—2滴液体样品于沸点管[制法见“简单玻璃工操作”1.5.3]的外管中，液柱高约1cm。再放入内管，然后将沸点管用小橡皮圈附于温度计旁，放入浴中进行加热。加热时，由于气体膨胀，内管中会有小气泡缓缓逸出，在到达该液体的沸点时，将有一连串的小气泡快速地逸出。此时可停止加热，使浴温自行下降，气泡逸出的速度即渐渐减慢。在气泡不再冒出而液体刚要进入内管的瞬间（即最后一个气泡刚欲缩回至内管中时），表示毛细管内的蒸气压与外界压力相等，此时的温度即为该液体的沸点。为校正起见，待温度降下几度后再非常缓慢地加热，记下刚出现大量气泡时的温度。两次温度计读数相差应该不超过1℃。

2.3 液体化合物折光率的测定

2.3.1 原理

一般地说，光在两个不同介质中的传播速度是不相同的。所以光线从一个介质进入另一个介质，当它的传播方向与两个介质的界面不垂直时，则在界面处的传播方向发生改变。这种现象称为光的折射现象。根据折射定律，波长一定的单色光线，在确定的外界条件(如温度、压力等）下，从一个介质A进入另一个介质B时，入射角α和折射角β（图2.8）的正弦之比和这两个介质的折光率N(介质A的）与n(介

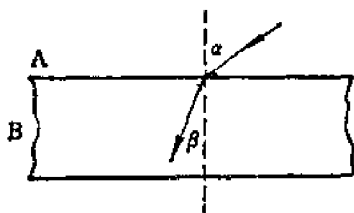


图 2.8 光通过界面时的折射

质B的）成反比，即：

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}=\frac{n}{N}$$

若介质A是真空，则定其$N=1$，于是

$$n=\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

所以一个介质的折光率，就是光线从真空进入这个介质时的入射角和折射角的正弦之比。这种折光率称为该介质的绝对折光率。通常测定的折光率，都是以空气作为比较的标准。

折光率是有机化合物最重要的物理常数之一，它能精确而方便地测定出来。作为液体物质纯度的标准，它比沸点更为可靠。利用折光率，可鉴定未知化合物。如果一个化合物是纯的，那末就可以根据所测得的折光率排除考虑中的其它化合物，而识别出这个未知物来。

折光率也用于确定液体混合物的组成。在蒸馏两种或两种以上的液体混合物且当各组分的沸点彼此接近时，那末就可利用折光率来确定馏分的组成。因为当组分的结构相似和极性小时，混合物的折光率和物质的量组成之间常呈线性关系。例如，由1mol四氯化碳和1mol甲苯组成的混合物，n_D^{20}为1.4822，而纯甲苯和纯四氯化碳在同一温度下n_D^{20}分别为1.4994和1.4651。所以，要分馏此混合物时，就可利用这一线性关系求得馏分的组成。

物质的折光率不但与它的结构和光线波长有关，而且也受温度、压力等因素的影响。所以折光率的表示须注明所用的光线和测定时的温度，常用n_D^t表示。D是以钠灯的D线（5893Å）作光源，t是与折光率相对应的温度。例如n_D^{20}表示20℃时，该介质对钠灯的D线的折光率。由于通常大气压的变化，对折光率的影响不显著，所以只在很精密的工作中，才考虑压力的影响。

一般地说，当温度增高一度时，液体有机化合物的折光率就减小3.5×10^{-4}—5.5×10^{-4}。某些液体，特别是测求折光率的温度与其沸点相近时，其温度系数可达7×10^{-4}。在实际工作中，往往把某一温度下测定的折光率换算成另一温度下的折光率。为了便于计算，一般采用4×10^{-4}为温度变化常数。这个粗略计算，所得的数值可能略有误差。但却有参考价值。

2.3.2 阿贝折光仪及操作方法

测定液体折光率的仪器构成原理见图2.9。当光由介质A进入介质B，如果介质A对于介质B是疏物质，即$n_A<n_B$时，则折射角β必小于入射角α，当入射角α为90°时，$\sin\alpha=1$，这时折射角达到最大值，称为临界角，用β_0表示。很明显，在一定波长与一定条件下，β_0也是一个常数，它与折光率的关系是：

$$n=1/\sin\beta_0$$

可见通过测定临界角β_0，就可以得到折光率，这就是通常所用阿贝（Abbe）折光仪的基本光学原理。

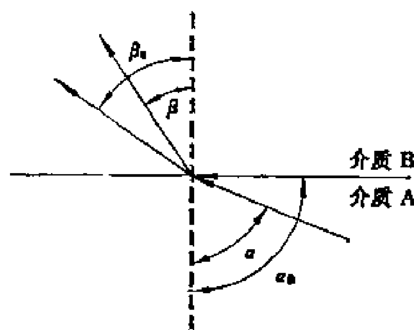


图 2.9 光的折射现象

阿贝折光仪的结构见图2.10。

为了测定β_0值，阿贝折光仪采用了“半明半暗”的方法，就是让单色光由0—90°的所有角

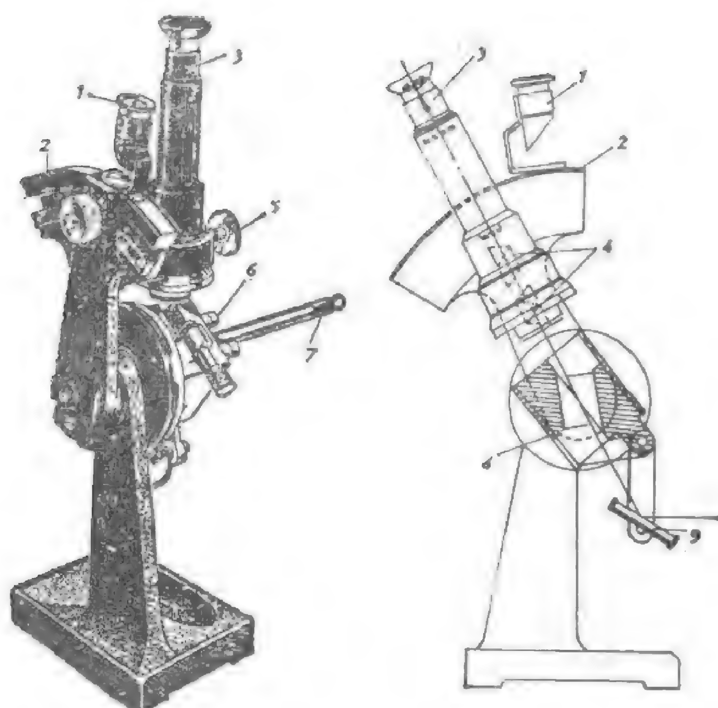


图 2.10 阿贝折光仪结构图

1—指针连放大镜；2—刻度标尺；3—望远镜；4—消色散镜；5—消色散镜调节器；6—接恒温槽接口；7—温度计；8—直角棱镜；9—反射镜

度从介质A射入介质B，这时介质B中临界角以内的整个区域均有光线通过，因而是明亮的；而临界角以外的全部区域没有光线通过，因而是暗的，明暗两区域的界线十分清楚。如果在介质B的上方用一目镜观测，就可看见一个界线十分清晰的半明半暗的象。

介质不同，临界角也就不同，目镜中明暗两区的界线位置也不一样。如果在目镜中刻上一"十"字交叉线，改变介质B与目镜的相对位置，使每次明暗两区的界线总是与"十"字交叉线的交点重合，通过测定其相对位置（角度），并经换算，便可得到折光率。而阿贝折光仪的标尺上所刻的读数即是换算后的折光率，故可直接读出。同时阿贝折光仪有消色散装置，故可直接使用日光，其测得的数字与钠光线所测得的一样。这些都是阿贝折光仪的优点所在。

阿贝折光仪的使用方法：先使折光仪与恒温槽相连接，恒温后，分开直角棱镜，用丝绢或擦镜纸沾少量乙醇或丙酮轻轻擦洗上下镜面。待乙醇或丙酮挥发后，加一滴蒸馏水于下面镜面上，关闭棱镜，调节反光镜使镜内视场明亮，转动棱镜直到镜内观察到有界线或出现彩色光带；若出现彩色光带，则调节色散，使明暗界线清晰，再转动直角棱镜使界线恰巧通过"十"字的交点。记录读数与温度，重复两次测得纯水的平均折光率与纯水的标准值(n_D^{20}:1.33299)比较，可求得折光仪的校正值，然后以同样方法测求待测液体样品的折光率。校正值一般很小，若数值太大时，整个仪器必须重新校正。

使用折光仪应注意下列数点：

（1）阿贝折光仪的量程从1.3000至1.7000，精密度为±0.0001；测量时应注意保温套温度是否正确。如欲测准至±0.0001，则温度应控制在±0.1℃的范围内。

表 2.1 不同温度下纯水与乙醇的折光率

温　度 / ℃	水的折光率　n_D^t	乙醇(99.8%)的折光率　n_D^t
14	1.33348	
16	1.33333	1.36210
18	1.33317	1.36129
20	1.33299	1.36048
22	1.33281	1.35967
24	1.33262	1.35885
26	1.33241	1.35803
28	1.33219	1.35721
30	1.33192	1.35639
32	1.33164	1.35557
34	1.33136	1.35474

（2）仪器在使用或贮藏时，均不应曝于日光中，不用时应用黑布罩住。

（3）折光仪的棱镜必须注意保护，不能在镜面上造成刻痕。滴加液体时，滴管的末端切不可触及棱镜。

（4）在每次滴加样品前应洗净镜面；在使用完毕后，也应用丙酮或95%乙醇洗净镜面，待晾干后再闭上棱镜。

（5）对棱镜玻璃、保温套金属及其间的胶合剂有腐蚀或溶解作用的液体，均应避免使用。

最后还应当指出，阿贝折光仪不能在较高温度下使用；对于易挥发或易吸水样品测量有些困难；另外对样品的纯度要求也较高。

2.4 旋光度

旋光度是指光学活性物质使偏振光的振动平面旋转的角度。旋光度的测定对于研究具有光学活性的分子的构型及确定某些反应机理具有重要的作用。在给定的实验条件下，将测得的旋光度通过换算，即可得知光学活性物质特征的物理常数比旋光度，后者对鉴定旋光性化合物是不可缺少的，并且可计算出旋光性化合物的光学纯度。

2.4.1 原理

从有机化学有关立体化学的学习中我们已经得知，化合物可以分为两类：一类能使偏光振动平面旋转一定的角度，即有旋光性，称为旋光物质或光学活性物质。另一类则没有旋光性。旋光分子具有实物与其镜象不能重叠的特点，即“手征性”（chirality)，大多数生物碱和生物体内的大部分有机分子都是光活性的。

定量测定溶液或液体旋光程度的仪器称为旋光仪，其工作原理见图2.11。常用的旋光仪主要由光源、起偏镜、样品管和检偏镜几部分组成。光源为炽热的钠光灯。起偏镜是由两块光学透明的方解石粘合而成的，也称尼科尔棱镜，其作用是使自然光通过后产生所需要的平面偏振光。尼科尔棱镜的作用就像一个栅栏。普通光是在所有平面振动的电磁波，通过棱晶时只有和棱镜晶轴平行的平面振动的光才能通过。这种只在一个平面振动的光叫作平面偏振光，简称偏光。样品管装待测的旋光性液体或溶液，其长度有1dm和2dm等几种，对旋光度较小或溶液浓

度较稀的样品，最好采用2dm长的样品管。当偏光通过盛有旋光性物质的样品管后，因物质的旋光性使偏光不能通过第二个棱晶（检偏镜），必须将检偏镜扭转一定角度后才能通过，因此要调节检偏镜进行配光。由装在检偏镜上的标尺盘上移动的角度，可指示出检偏镜转动角度，即为该物质在此浓度的旋光度。使偏振光平面向右旋转（顺时针方向）的旋光性物质叫作右旋体，向左旋转（反时针方向）的叫左旋体

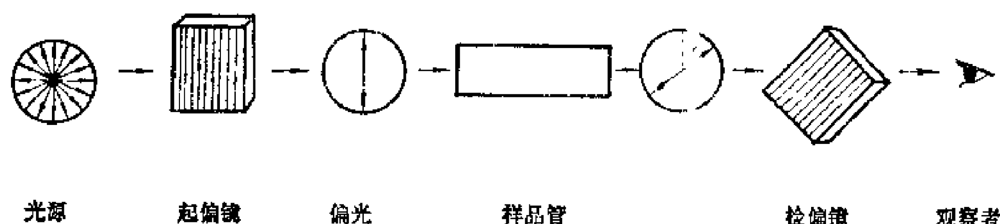


图 2.11 旋光仪工作原理

物质的旋光度与测定时所用溶液的浓度、样品管长度、温度、所用光源的波长及溶剂的性质等因素有关。因此，常用比旋光度[α]来表示物质的旋光性。当光源、温度和溶剂固定时，[α]等于单位长度、单位浓度物质的旋光度(α)。像沸点、熔点一样，比旋光度是一个只与分子结构有关的表征旋光性物质的特征常数。溶液的比旋光度与旋光度的关系为：

$$[\alpha]_\lambda^t=\frac{\alpha}{c\cdot l}$$

式中，$[\alpha]_\lambda^t$表示旋光性物质在t℃、光源波长为λ时的比旋光度；

α 为标尺盘转动角度的读数，即旋光度；

l 为旋光管的长度，单位以分米(dm)表示；

c 为溶液浓度，以1mL溶液所含溶质的质量表示。

如测定的旋光活性物质为纯液体，比旋光度可由下式求出：

$$[\alpha]_\lambda^t=\frac{\alpha}{d\cdot l}$$

式中d为纯液体的密度(g/cm^3)。

表示比旋光度时通常还需标明测定时所用的溶剂。

为了准确判断旋光度的大小，测定时通常在视野中分出三分视场（见图2.12）。当检偏镜的偏振面与通过棱镜的光的偏振面平行时，我们通过目镜可观察到图2.12(2)所示（当中明亮，两旁较暗）；若检偏镜的偏振面与起偏镜偏振面平行时，可观察到图2.12(1)所示（当中较暗，两旁明亮）；只有当检偏镜的偏振面处于$1/2\phi$(半暗角)的角度时，视场内明暗相等如图2.12(3)所示，这一位置作为零度，使标尺上0°对准刻度盘0°。

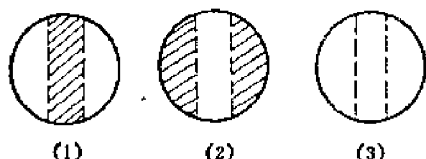


图 2.12 三分视场

测定时，调节视场内明暗相等，以使观察结果准确。一般在测定时选取较小的半暗角，由于人的眼睛对弱照度的变化比较敏感，视野的照度随半暗角ϕ的减小而变弱，所以在测定中通常选几度到十几度的结果。

2.4.2 **测定方法**

（1）接通电源 5min后钠光灯发光正常，即可开始测定。

（2）校正仪器零点 即在旋光管未放进样品时和充满蒸馏水或待测样品的溶剂时，观察零度视场是否一致，如不一致说明零点有误差，应在测量读数中减去或加上这一偏差值。

（3）测试 根据需要选择长度适宜的样品管，充满待测液，旋好螺丝盖帽使不漏水，螺帽不宜过紧，过紧使玻盖引起应力，影响读数。将旋光管拭净，放入旋光仪内。旋转粗调和微调旋纽，所得读数与零点之间的差值即为试样的旋光度。一般应测定几次，取其平均值为测定结果。

测定时要准确称量0.1—0.5g样品，选择适当溶剂在容量瓶中配制溶液；如因样品导致溶液不清亮时需用定性滤纸加以过滤。

（4）计算比旋光度 测得旋光度并换算为比旋光度后，按下式求出样品的光学纯度(op)。光学纯度的定义是：旋光性产物的比旋光度除以光学纯试样在相同条件下的比旋光度。

$$op=\frac{[\alpha]_D^t\text{观测值}}{[\alpha]_D^t\text{理论值}}\times 100\%$$

2.5 红外光谱

鉴定从天然产物分离和由合成得到的有机化合物并确定其结构，是有机化学工作者面临的一项重要任务。在有机化学发展的漫长道路上，人们一直借助化学试验的方法了解有机化合物结构方面的某些信息。这种经典的方法具有样品和试剂的消耗量大、步骤多和周期长等缺点，鉴定一个化合物往往非常困难，有的甚至需要长达数十年的时间。随着技术的进步，近几十年来发展起来的波谱方法已成为非常重要的研究结构的手段。在众多的物理方法中，则以紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱应用最广。除质谱外，这些波谱方法都是利用不同波长的电磁波对有机分子作用。波谱法具有微量、快速及不破坏被测试样品的结构等优点。它的出现已经大大改变了传统的测定结构的面貌，促进了复杂的有机化合物的研究和有机化学的发展。本部分我们将对常用的红外光谱、核磁共振谱和紫外光谱加以介绍。

红外光谱（Infrared Spectroscopy），简称IR。自从50年代初以来红外光谱已广泛用于有机分析。作为一种吸收光谱，红外光谱主要用来迅速鉴定分子中含有哪些官能团，以及鉴定两个有机化合物是否相同。用红外光谱和其它几种波谱技术结合，可以在较短的时间内完成一些复杂的未知物结构的测定。

2.5.1 **基本原理**

红外光谱是测量一个有机化合物所吸收的红外光的频率和波长。一般最有用的电磁光谱的红外区域的频率范围是4000—650cm^{-1}(波数)，或用波长表示为2.5—15μm，也称中红外区。波长常用的单位是微米(μm)，1μm$=10^{-6}$m；频率则常用波数($\bar{\nu}$)来表示，它与波长的关系为：

$$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}\times 10^4$$

所对应的能量范围为41.86—4.186kJ/mol，相当于分子振动能级跃迁所需要的能量。分子吸收红外光能，使分子的振动由基态激发到高能态，产生红外吸收光谱。图2.13为3-戊酮的红外光

谱。图中横坐标为频率或波长，纵坐标为吸收百分率或透过百分率。由于分子振动能级跃迁的同时，伴随着转动能级的跃迁，因此吸收峰为宽的谱带而不是类似原于吸收光谱中的尖锐的峰线。由于仪器和操作条件不同，红外光谱中吸收峰的强度也有所差异，但其相对强度一般是可靠的。

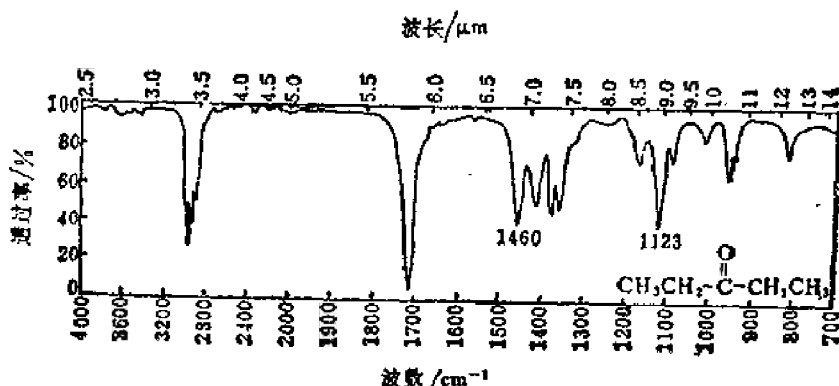


图 2.13 3-戊酮的红外光谱图
C═O伸缩振动：1715cm⁻¹附近

分子并不是坚硬的刚体，组成分子的原子很像由弹簧连接起来的一组球的集合体。弹簧的强度相应于各种强度不同的化学键，大小不等的球相应于各种质量不同的原子。分子中存在着两种基本振动形式，即伸缩振动和弯曲振动。伸缩振动伴随着键长的伸长和缩短，需要较高的能量，往往在高频区产生吸收；弯曲振动（或变角振动）包括面内弯曲和面外弯曲振动，伴随着键角的扩大或缩小，需要较低的能量，通常在低频区产生吸收。分子中各种振动能级的跃迁同样是量子化的，并且在红外区内。如果用频率连续改变的红外光照射分子，当分子中某个化学键的振动频率和红外光的振动频率相同时，就产生了红外吸收。需要指出的是，并非所有的振动都会产生红外吸收，只有那些偶极矩的大小和方向发生变化的振动，才能产生红外吸收，这称为红外光谱的选择规律。

如果我们忽略分子的其余部分，把个别的化学键看成是用弹簧连接起来的质量为m_1和m_2的两个小球，弹簧的质量忽略不计，这样就可以近似地把双原子的伸缩振动看作是简谐振动，从而利用双原子的振动公式来理解化学键的振动。其振动频率如以波数表示为：

$$\bar{\nu}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{k\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}$$

其中c为光速，k为键的力常数，m_1、m_2为原子的质量。将m_1，m_2换算成原子的相对原子质量M_1，M_2，并将π、c的值代入，得到：

$$\bar{\nu}=1303\sqrt{K\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)}$$

其中$K=k\times10^{-5}$dyn/cm（1dyn=10^7N/m）。可以看出，$\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)$或$K$的值愈大，$\bar{\nu}$的数值也愈大，即吸收带的频率越高。

力常数(K)的大小与键能和键长有关，键能愈大，键长愈短，K值愈大。单键、双键、叁键的K值分别为4—6，8—12，12—18(N/m)的范围内。由于伸缩振动与力常数成正比,所以它们的红外吸收光谱分别在1200—800cm^{-1}，1680—1620cm^{-1},2260—2100cm^{-1}区域范围内出现。

从公式也可以看出，原子质量愈轻，振动愈快，频率愈高。组成O—H，N—H，C—H键的原子中都有一个相对原子质量最小的氢，因此，这些键的伸缩振动均出现在频率较高的区域(3700—2850cm^{-1})。

2.5.2 红外光谱的测定方法

测定分子红外光谱运用红外光谱仪或称红外分光光度计。其原理与紫外分光光度计类似。双臂红外光谱仪的光源通常是电阻丝或电加热棒。从光源发出的红外光被反射镜分成两个强度相同的光束，一束为参考光束，一束通过样品称为样品光束。两束光交替地经反射后射入分光棱镜或光栅，使其成为波长可选择的红外光，然后经过一狭缝连续进入检测器，以检测红外光的相对强度。样品光束通过样品池被其中的样品程度不同地吸收了某些频率的红外光，因而在检测器内产生了不同强度的吸收信号，并以吸收峰的形式记录下来。由于玻璃和石英能几乎全部吸收红外光，因此通常用金属卤化物（氯化钠或氯化钾）的晶体来制作样品池和分光棱镜。

红外光谱仪对气体、液体和固体样品都可测定。对液体样品最简便的是液膜法，可滴一滴样品夹在两个盐片之间使之成为极薄的液膜，用于测定。滴入样品后应将盐片压紧并轻轻转动，以保证形成的液膜无气泡，也可将液体放入样品池中测定。

固体样品的测定可采用两种方法。一种叫石蜡油研糊法。将约2—3mg的固体试样与1—2滴石蜡油在玛瑙研钵中研磨成糊状，使试样均匀地分散在石蜡油中，然后把糊状物夹在盐片之间，放在样品池中进行测定。此法的缺点是石蜡油本身在2900cm^{-1}、1465cm^{-1}和1380cm^{-1}附近有强烈的吸收。另一种方法称为溴化钾压片法，将2—3mg试样与约300mg无水溴化钾于玛瑙研钵中研细后放在金属模具中,在真空下用压机加压制成含有分散样品的卤盐薄片,这样可以得到没有杂质吸收的红外光谱。缺点是卤盐易吸水，有时难免在3710cm^{-1}附近产生吸收，对样品中是否存在羟基容易产生怀疑。

需要指出，所有用作红外光谱分析的试样，都必须保证无水并有高的纯度（有时混合物样品的解析例外），否则，由于杂质和水的吸收，使光谱图变得无意义。水不仅在3710cm^{-1}和1630cm^{-1}有吸收，而且对金属卤化物制做的样品池也有腐蚀作用。

2.5.4 红外光谱解析

由于多原子分子振动自由度的数目较大，加之振动的偶合等因素的影响，使得红外光谱图变得相当复杂。尽管如此，人们在研究大量有机化合物红外光谱图的基础上发现，不同化合物中相同的官能团和某些化学键在红外光谱图中有大体相同的吸收频率，一般称之为官能团或化学键的特征吸收频率。特征吸收频率受分子具体环境的影响较小,在比较窄狭的范围出现,彼此之间极少重叠，且吸收强度较大，很容易辨认，这是红外光谱用于分析化合物结构的重要依据。表2.2列出了常见的官能团和某些化学键的特征吸收频率。

为了便于图谱解析，通常把红外光谱分为两个区域，即官能团区和指纹区。波数4000—1400cm^{-1}的频率范围为官能团区，吸收主要是由于分子的伸缩振动引起的。常见的官能团在这个区域内一般都有特定的吸收峰；低于1400cm^{-1}的区域称为指纹区，其间吸收峰的数目较多，是由化学键的弯曲振动和部分单键的伸缩振动引起的，吸收带的位置和强度随化合物而

表2.2　常见官能团和化学键的特征吸收频率

基　　团	频率/cm^{-1}	强　　度
A. 烷基		
C—H(伸缩)	2853—2962	(*m*—*s*)
$-CH(CH_3)_2$	1380—1385	(*s*)
	及 1365—1370	(*s*)
$-C(CH_3)_3$	1385—1395	(*m*)
	及 ~1365	(*s*)
B. 烯烃基		
C—H(伸缩)	3010—3095	(*m*)
C=C(伸缩)	1620—1680	(*v*)
$R-CH=CH_2$ (C—H面外弯曲)	985—1000	(*s*)
	及 905—920	
$R_2C=CH_2$ (C—H面外弯曲)	880—900	(*s*)
(*Z*)-RCH=CHR (C—H面外弯曲)	675—730	(*s*)
(*E*)-RCH=CHR (C—H面外弯曲)	960—975	(*s*)
C. 炔烃基		
≡C—H(伸缩)	~3300	(*s*)
C≡C(伸缩)	2100—2260	(*v*)
D. 芳烃基		
Ar—H(伸缩)	~3030	(*v*)
芳环取代类型(C—H面外弯曲)		
一取代	690—710	(*v*, *s*)
	及 730—770	(*v*, *s*)
邻二取代	735—770	(*s*)
间二取代	680—725	(*s*)
	及 750—810	(*s*)
对二取代	790—840	(*s*)
E. 醇、酚和羧酸		
OH（醇、酚）	3200—3600	(宽, *s*)
OH(羧酸)	2500—3600	(宽, *s*)
F. 醛、酮、酯和羧酸		
C=O(伸缩)	1690—1750	(*s*)
G. 胺		
N—H(伸缩)	3300—3500	(*m*)
H. 腈		
C≡N(伸缩)	2200—2600	(*m*)

s=强，*m*=中，*v*=不定，～=约

异。如同人彼此有不同的指纹一样，许多结构类似的化合物，在指纹区仍可找到它们之间的差异，因此指纹区对鉴定化合物起着非常重要的作用。如在未知物的红外光谱图中的指纹区与某一标准样品相同，就可以断定它和标准样品是同一化合物。

分析红外谱图的顺序是先官能团区，后指纹区；先高频区，后低频区；先强峰，后弱峰。即先在官能团区找出最强的峰的归宿，然后再在指纹区找出相关峰。对许多官能团来说，往往不是存在一个而是存在一组彼此相关的峰。即是说，除了主证，还需有佐证，才能证实其存在。

目前人们对已知的化合物的红外光谱图已陆续汇集成册，这就给鉴定未知物带来了极大的方便。如果未知物和某已知物具有完全相同的红外光谱，那末这个未知物的结构也就确定了。应当指出，红外光谱只能确定一个分子所含的官能团，即化合物的类型，要确定分子的准确结构，还必须借助其它波谱甚至化学方法的配合。在本书的第四部分，学生可结合制备实验，在实践中逐步提高解析谱图的能力。为了帮助学生解析红外光谱，在图2.14—2.19中给出了几个典型的红外光谱图，并在图中指明每个特征吸收谱带的位置。

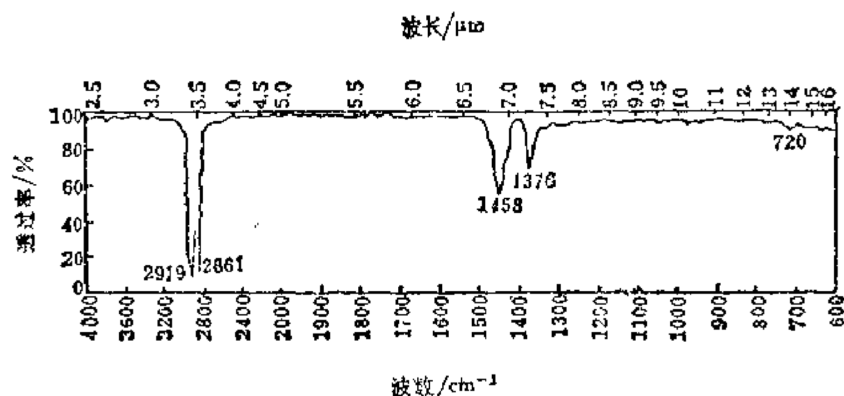


图 2.14 石蜡油的红外光谱图

C—H伸缩振动(CH_2和CH_3)：2919cm^{-1}，2861cm^{-1}；

C—H弯曲振动(CH_2和CH_3)：1458cm^{-1}和1376cm^{-1}；

C—H弯曲振动(CH_3)：1378cm^{-1}

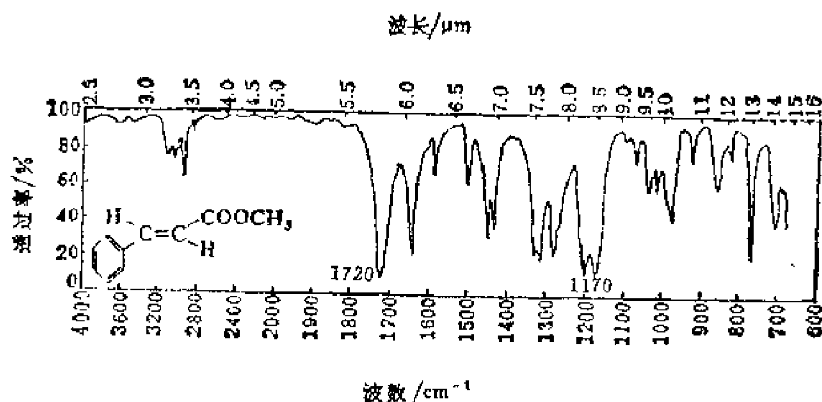


图 2.15 肉桂酸甲酯的红外光谱图

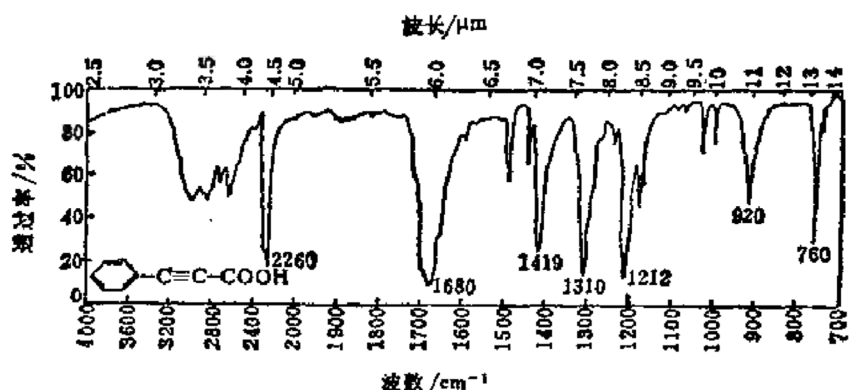
C═C伸缩振动：1640cm^{-1}；

C═O伸缩振动：1720cm^{-1}；

C—O—C伸缩振动：1170cm^{-1}；

苯环骨架振动：1500cm^{-1}，1595cm^{-1}

波长/μm

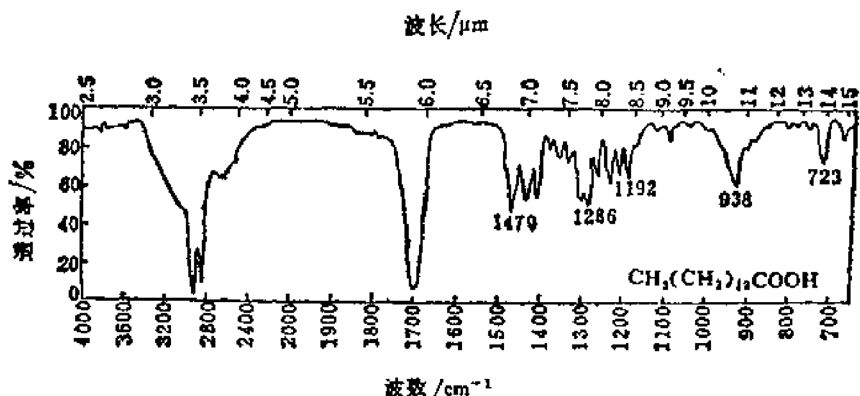


波数/cm^{-1}

图 2.16 β-苯基丙炔酸的红外光谱图

C≡C伸缩振动：2260cm^{-1}；
C═O伸缩振动：1690cm^{-1}；
O—H伸缩振动：3000cm^{-1}附近；
C—O—H弯曲振动：1419cm^{-1}；
二聚体的C—O伸缩振动：1310cm^{-1}

波长/μm

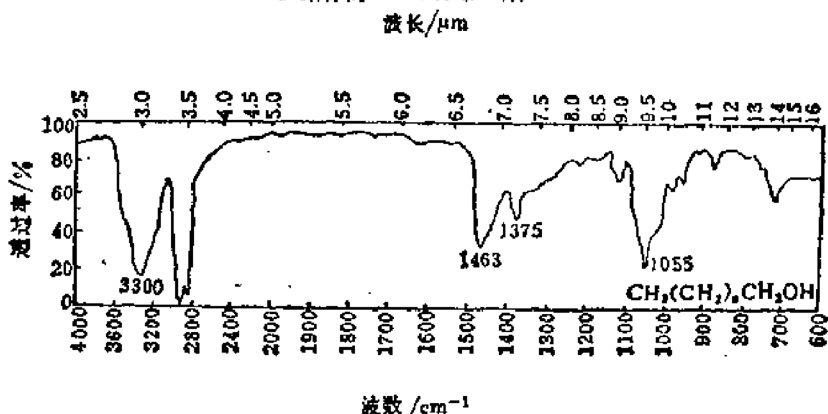


波数/cm^{-1}

图 2.17 正十四酸的红外光谱图

C═O伸缩振动：1700cm^{-1}；
O—H伸缩振动：3000cm^{-1}附近；
二聚体的C—O伸缩振动：1286cm^{-1}

波长/μm



波数/cm^{-1}

图 2.18 正辛醇的红外光谱图

O—H伸缩振动：3300cm^{-1}(很宽)；
C—O伸缩振动：1055cm^{-1}

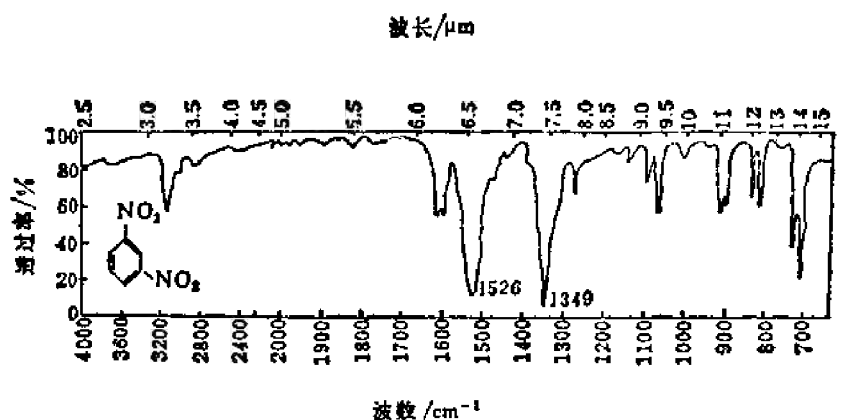


图 2.19 间二硝基苯的红外光谱图

NO_2伸缩振动：1526cm^{-1}，1349cm^{-1}；

苯环骨架振动：1526cm^{-1}，1600cm^{-1}

2.6 核磁共振谱

核磁共振谱（Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy）简称NMR。近30年来，核磁共振仪的发展在测定分子结构上起了难以估量的作用，特别是对碳架上的不同氢原子，用核磁共振仪可以准确地测定它们的位置及数目。随着技术的进步，近十多年来碳核磁共振仪也发挥着越来越重要的作用，鉴于教学设备条件的限制，本节仅讨论氢核磁共振谱。

2.6.1 原理

1．核磁共振现象

许多原子核具有核自旋的特性，其中化学家最感兴趣的是^1H和^{13}C。氢核（即质子）可以看作是一个球形的旋转着的带电质点，它有一定的磁矩，其方向与旋转轴重合。如把质子置于外加磁场中时，它的磁矩相对于外加磁场有两种排列。与外加磁场同向的是稳定的低能态，反向的是高能态。两种自旋状态的能量差ΔE与外加磁场的强度成正比：

$$\Delta E = r\frac{h}{2\pi}H_0$$

其中r为质子特征常数，h为普朗克常数，H_0为外加磁场的强度。

如果用一定频率的无线电波照射处于磁场中的氢核，当无线电波提供的能量等于两种取向的能量差时，就会发生氢核的转向，由低能态跃迁到高能态，即发生所谓“共振”，此时核磁共振仪中产生吸收信号。从理论上讲，无论改变外加磁场的强度（扫场）或者是改变辐射的无线电波的频率（扫频），都会达到质子翻转的目的。能量的吸收可以用电的形式测量得到，并以峰谱的形式记录下来，这种由于氢核吸收能量所引起的共振现象，称为氢核磁共振（^{1}HNMR）。由于频率差更易正确地测定，实际工作中通常采用扫频的方法。

2．化学位移

上述讨论的共振现象是周围没有电子的裸质子。有机化合物中的质子与独立的质子不同，它的周围还有电子，这些电子在外界磁场的作用下发生环流运动，产生一个对抗外加磁场的感应磁场。感应磁场可以使质子“感受”到的磁场产生增大和减小两种效应，这取决于质子在

分子中的位置和它的化学环境。假若质子周围的感应磁场与外加磁场反向，这时质子感受到的磁场将减少百万分之几，产生屏蔽效应。屏蔽得越多，对外加磁场的感受越少，因此与屏蔽较小的质子相比，在较高的磁场才发生共振吸收。相反，假如感应磁场与外加磁场同向，等于在外加磁场下再加了一个小磁场，此时质子“感受”到的磁场增加了，即受到了所谓去屏蔽效应。相同的质子，如果它们在分子中的位置不同，那末将在不同的强度处发生共振吸收，给出信号，这种现象称之谓化学位移。

由于化学位移难以精确测量，有机化合物中质子所经受的屏蔽效应可以用它对标准物质四甲基硅烷（TMS）来进行比较。选用TMS作标准化合物是因为它具有以下几个优点：(1)沸点低(bp27℃)，回收样品较容易；(2)易溶于有机溶剂中；(3)信号为单一尖峰，而且这个信号的磁场比一般有机化合物的信号磁场高，信号不会互相重叠。

化学位移一般用信号离TMS若干ppm(百万分之一)表示，其计算方法为：

$$\text{化学位移}(\delta)=\frac{\text{信号位置}-\text{TMS峰的位置}}{\text{核磁共振仪所用频率}}\times 10^6\text{ppm}$$

多数有机物的氢质子信号发生在0—10ppm(δ)或0—598cps范围内。

表2.3为一些常见基团质子的化学位移。不同的化学位移代表了不同化学环境的不同类型的质子。它对分析谱图是一个非常重要的概念。例如在乙酸苄酯中，亚甲基的氢在较低场吸收(δ值4.99)，而甲基上的氢则在高场吸收(δ值1.96)，这种状况的产生是由于电负性强的氧和苯环吸电子的结果，而苯环上的氢在更低场(δ值7.27)产生吸收，则是苯环π电子环流所引起的各向异性的结果。

表 2.3 一些常见基团质子的化学位移

质子的类型	化学位移/ppm	质子的类型	化学位移/ppm
RCH_3	0.9	RCH_2I	3.2
R_2CH_2	1.3	ROH	1—5（温度、溶剂、浓度改变时影响很大）
R_3CH	1.5	RCH_2OH	3.4—4
$>C{=}CH_2$	4.5—5.3	$R-OCH_3$	3.5—4
$-C{\equiv}CH$	2—3	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$	9—10
$R_2C{=}\underset{R}{\underset{\|}{C}}H$	5.3	HCR_2COOH	2
$C_6H_5-CH_3$	2.3	$R_2CHCOOH$	10—12
C_6H_5-H	7.27	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$	3.7—4
RCH_2F	4	$\equiv C,\ H_3C>C{=}O$	2—3
RCH_2Cl	3—4		
RCH_2Br	3.5	RNH_2	1—5(峰不尖锐，时常出现一个“馒头形”的峰)

3. 峰面积

在核磁共振谱图中，每组峰的面积与产生这组信号的质子数目成正比。如果把各组信号的面积进行比较，就能确定各种类型质子的相对数目。近代的核磁共振仪可以将每个吸收峰的面

积进行电子积分，并在谱图上记录下积分曲线。例如乙酸苄酯谱图（见图 2.20）中积分曲线的总高度为3.15、1.26和1.89cm，除以0.63后为5、2和3分别代表苯环上的 5 个氢、亚甲基上的 2 个氢和甲基上的 3 个氢。

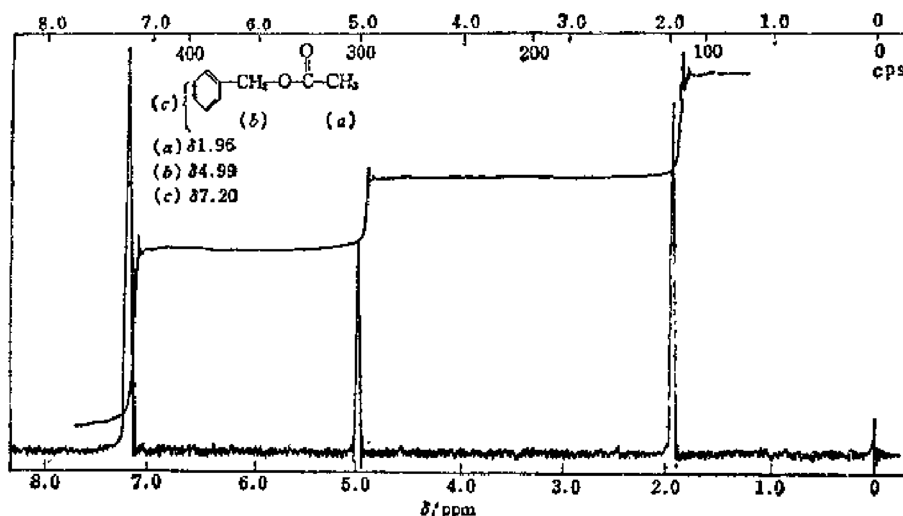


图 2.20 乙酸苄酯的核磁共振谱图

4. 自旋裂分

在溴乙烷的[1]HNMR谱图中（见图2.21），亚甲基和甲基上的质子所产生的吸收峰都不是单峰，而是四重峰和三重峰。这是受邻近质子的自旋偶合而产生的谱线增多的结果。

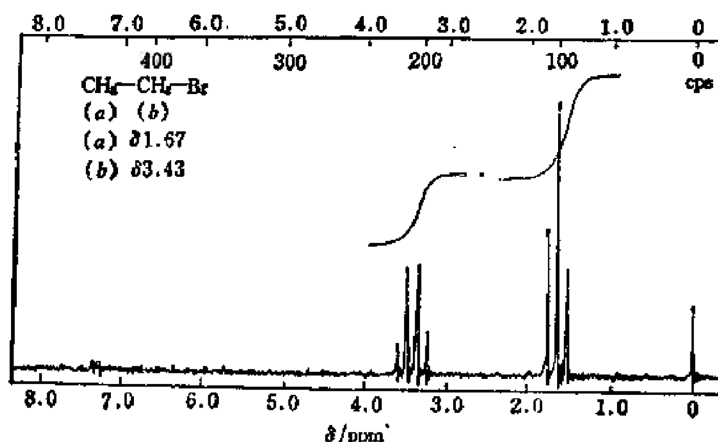


图 2.21 溴乙烷的核磁共振谱图

分子中位置相近的质子之间自旋的相互影响称为自旋-自旋偶合(spin-spin coupling)，自旋偶合使核磁共振信号分裂为多重峰，称为自旋-自旋裂分(spin-spin splitting)。相邻两个峰之间的距离称为偶合常数，以 J 表示，其单位为赫(Hz)。偶合常数的大小与核磁共振仪所用的频率无关。表现在谱图中质子分裂信号的峰数是有规律的，当与某一个质子邻近的质子数为 n 时，该质子核磁共振信号裂分为 $n+1$重峰，其强度也随裂分发生有规律的变化。当两个质

子之间相隔三个共价键时，自旋偶合最强，这种偶合称为三键偶合，四键偶合在60MHz的核磁共振仪中一般检测不出来。化学环境相同的等性质子彼此之间也不产生自旋裂分。

2.6.2 核磁共振谱的解析

对于初学者来说，如果充分理解上述讨论的原理，解析一般的谱图并非是十分困难的。一般来说，首先要根据谱图中所出现的信号数目确定分子中含有几种类型的质子，其次要根据谱图中各类质子的化学位移 δ 值判断质子的类型，在 $\delta=7$ppm附近的低场出现的吸收峰通常表明苯环质子的存在，烯键、醛基及羧基上的氢通常都在特定的位置出现吸收，通过测量积分曲线的阶梯高度，以确定各类质子之间的比例；最后观察和分析各组峰的裂分情况，通过偶合常数 J 和峰型确定彼此偶合的质子。在分析了上述信息之后，常常可以写出符合所有这些数据的一个或几个结构式。这时如果要确证这个未知化合物的结构，往往还要结合有关的物理常数、化学性质以及其它谱图的数据等才能予以判定。

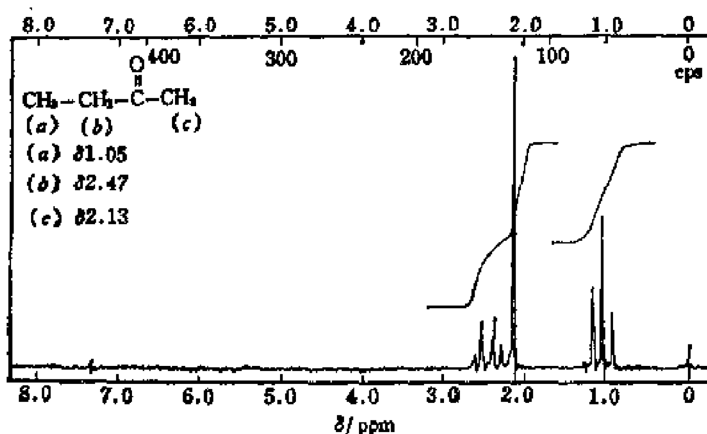


图 2.22 2-丁酮的核磁共振谱图

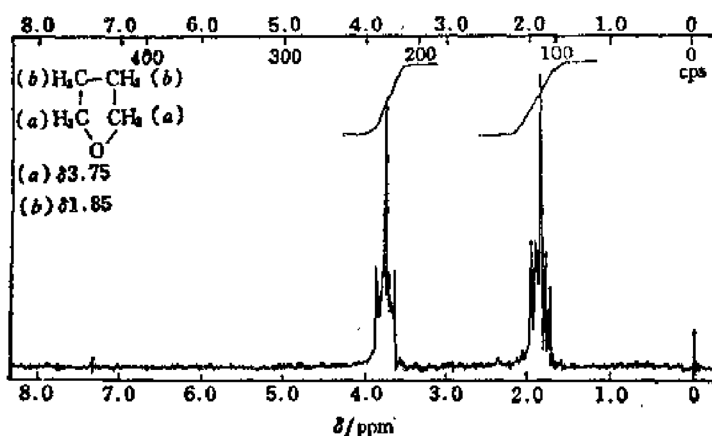


图 2.23 四氢呋喃的核磁共振谱图

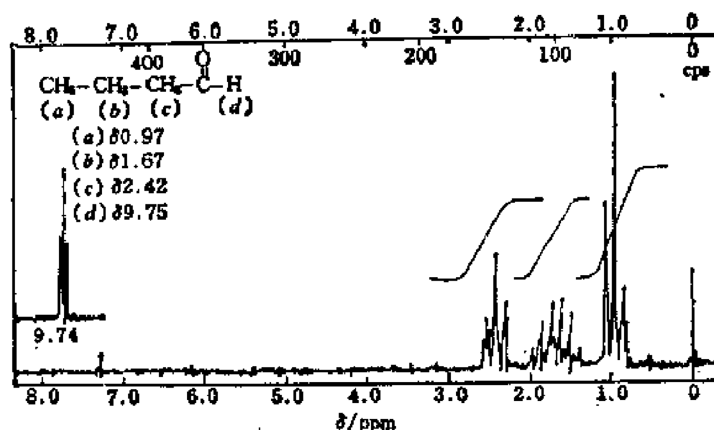


图 2.24 正丁醛的核磁共振谱图

在图2.22—2.24中的三个核磁共振谱图说明如何利用核磁共振谱来区别C_4H_8O的三个同分异构体。这三个化合物是2-丁酮、四氢呋喃和正丁醛。它们之间的结构特点分别是：在2-丁酮分子中的8个质子可以分成三种不同类型，即乙基中的甲基上3个质子(*a*)，乙基中亚甲基上的2个质子(*b*)和与羰基直接连接的甲基上3个质子(*c*)；在四氢呋喃中的8个质子则只有两种类型，即直接和氧相连接的两个亚甲基上的4个质子(*a*)，以及另外两个亚甲基上的4个质子(*b*)；在正丁醛中的8个质子可以分成四种类型，甲基上的3个质子(*a*)，与甲基相邻的亚甲基的2个质子(*b*)，与羰基相连的亚甲基的2个质子(*c*)，以及醛基上的1个质子(*d*)。在我们分析了这三个同分异构体的结构特点以后，就可以从它们的核磁共振谱图的形状、共振吸收峰的位置和积分线的高低比例，很容易地将它们区别开来。

测定有机化合物的核磁共振谱一般用液体样品或在溶液中进行，溶剂本身一般不含氢原子。常用的溶剂有CCl_4，CS_2，$CDCl_3$(氘代氯仿)及D_2O(重水)等。最常用的内标是TMS，它在样品溶液中的含量为1—4%（以体积计）。如用重水作溶剂时，由于TMS不溶于水，可选用2,2-二甲基-2-硅戊烷磺酸钠[$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SO_3Na$]代替。

2.7 紫外与可见光谱

紫外光谱(UV)(或称近紫外光谱）是指波长在200—400nm；可见光谱则是波长在400—800nm的电磁波吸收光谱。相应于上述波长的能量范围约在670—314kJ/mol和314—155kJ/mol。因此，它们是属于π电子（成键的或孤对的电子）跃迁。所以，并不是所有的有机化合物，都能给出它们的吸收光谱，而主要是对具有共轭双键结构的化合物和芳香族化合物才能给出光谱。只有一个双键（或非共轭的几个孤立双键）的化合物，其吸收波长小于200nm，这样波长的紫外光因能被空气中的氧所吸收，只能在真空中进行工作。因此，被称为真空紫外。由于真空紫外光的测定操作不便，而且仪器复杂，在实际工作中不常使用。对上述化合物，若把红外光谱和紫外光谱结合起来分析，对化合物的鉴定和新化合物结构的研究可以起到相互补充的作用。紫外光谱常用作有紫外吸收的化合物的定量测定，也是进行反应动力学研究的重要手段之一。

如果用紫外和可见光照射含有共轭的不饱和化合物溶液，可以看到一部分光线被吸收了，吸收光线的多少，取决于入射光的波长和化合物的结构。如果以波长(nm)为横坐标，以紫外、可见光线的吸收强度A(有时也称消光系数E或摩尔吸收度ε)为纵坐标作图，就得到紫外或可见光谱图。如图2.25，2.26所示，在图2.26中就是以$\log\varepsilon$为纵坐标的紫外光谱图。

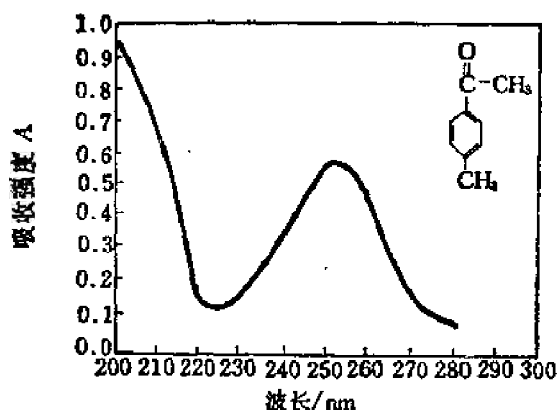


图 2.25 对甲基苯乙酮的紫外吸收光谱图

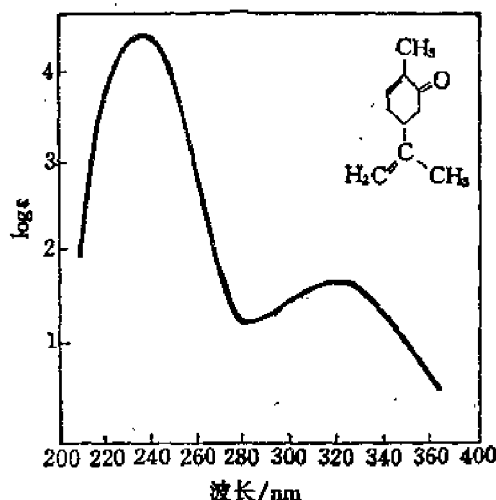


图 2.26 香芹酮的紫外光谱图

2.7.1 基本原理

有机化合物分子中的原子，绝大部分是以共价键的形式连接起来的。共价键主要分两种形式，单键称为σ键，双键及叁键除含有一个σ键外，还分别具有一个π键和两个电子运动平面互相垂直的π键。σ键和π键中电子的运动，各有不同形式的成键轨道，分别称为σ轨道和π轨道。每一种成键轨道必然伴随着一个对应的反键轨道（用σ^*和π^*表示之)。

由原子的价电子相互作用生成σ键和π键，都要放出大量的能量。因此，稳定分子中各原子的成键电子，都分布在能量较低的σ轨道和π轨道，而电子如要进入σ^*和π^*轨道，则需要比键能更高的能量。所以，通常σ^*或π^*是空着的。此外，生成σ键比生成π键要放出更多的能量，即σ与σ^*轨道的能量差比π与π^*轨道的能量差要大得多。所以π电子或原子的孤对电子(称n电子）发生跃迁时，一般都是π-π^*或n-π^*跃迁，如图2.27所示。

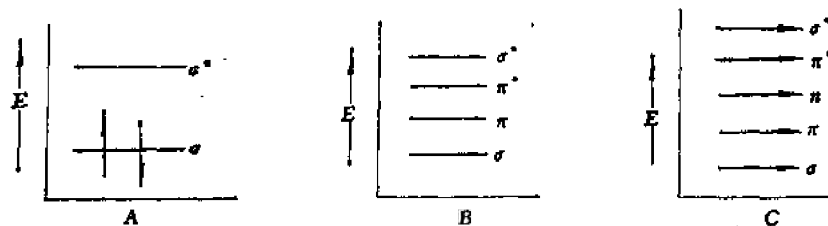


图 2.27 能级变化示意图

由上图看出，电子从成键跃迁到反键轨道，一方面需要很高的能量；另一方面，能级的跃迁是量子化的。因此，只能吸收其合适能量的光子，才能在瞬间跃迁到反键轨道。能级跃迁所

需的能量ΔE与被吸收光子波长之间的关系，可简单地按下式计算：

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{28600}{\lambda} \text{kJ/mol}$$

式中h为普朗克常数。ΔE为成键与反键轨道的能量差。ν和λ分别为被吸收光子的频率和波长。一般来说，在大部分有机化合物中，电子由成键轨道跃迁到反键轨道的波长与能量见表2.4。

表 2.4 各种电子跃迁、波长及相应能量

跃 迁 类 型	吸收波长/nm	能量/kJ·mol⁻¹
$\sigma\rightarrow\sigma^*$	150	3315
$\pi\rightarrow\pi^*$	165	3019
$n\rightarrow\pi^*$	280	1764

由上表可以看出，$\sigma\rightarrow\sigma^*$和$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁，吸收的波长都在真空紫外部分，只有$n\rightarrow\pi^*$跃迁是在近紫外光的范围内。但是，如有两个以上共轭双键时，则$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁的能级便大为降低，而使其最大的吸收波长出现在近紫外区。例如共轭多烯化合物的吸收光谱与其共轭的双键个数n的关系如下：

$H\{CH=CH\}_nH$的吸收波长(nm)

$n\ =1\quad 2\quad 3\quad 4$

$\lambda_{最大}=165\quad 217\quad 258\quad 286$

把上述λ的数据代入ΔE的公式中，便可算出相应的跃迁能级的能量了。

电子能级的跃迁是量子化的，其光谱理应成条线状。但事实并非如此，而是一些成带状的宽峰。其原因是：当电子能级跃迁时，总是伴随各种可能的转动和振动能级的跃迁。这样就是在一个特定的光波范围内，出现数量极多的吸收线或小吸收带，它们再合并成宽的吸收带了。

一般说来，π-π^*跃迁的摩尔消光系数ε是很高的。大部分在五千到几十万之间。而n-π^*跃迁则小得多，从十到几百。这是由于非键电子的轨道与π电子的轨道是垂直的，这种跃迁称为禁忌跃迁。

2.7.2 有机化合物的紫外吸收光谱与化学结构的关系

具有共轭双键的结构，不管这个结构（称系统）是全由碳组成还是夹有杂原子的，在近紫外光谱中均出现ε值很高的$\pi\rightarrow\pi^*$吸收峰。有些系统（结构）其$\lambda_{最大}$值与结构的关系已可由经验规律算出。有关本节内容可参考有关书上介绍的Woodward and Fieser's rule。

2.7.3 紫外吸收光谱在有机化学中的应用

紫外光谱对鉴定化合物的结构来说，远没有红外光谱重要。但紫外光谱也有其特点，对测定化合物中某一部分的结构单元很有帮助，而且还有一些别的用途。

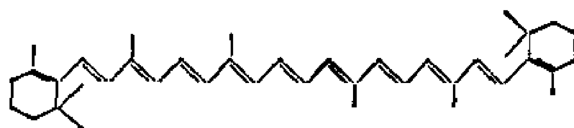
1. 检测化合物的结构特征

如果一个未知化合物在近紫外光区是"透明"的($\varepsilon<10$)，则说明不存在共轭系统。芳香结构或$n\rightarrow\pi^*$，$n\rightarrow\sigma^*$等易于跃迁的基团。如果有吸收光谱，则根据其图形，有些可以通过经验计算规律，推测可能的结构，然后再通过查阅相关图谱等手段来予以确证。氯霉素分子中含

有硝基苯结构，便是由它的紫外吸收光谱来发现的。

研究图2.25和图2.26两张光谱图时，可以看到对甲基苯乙酮的图谱中于230nm到270nm之间有一个较宽的吸收带，最大吸收波长是252nm。在香芹酮的紫外吸收光谱图中看到两个吸收带。第一个吸收带的最大吸收波长是239nm，第二个吸收带的最大吸收波长是320nm。除了最大吸收波长以外，化学工作者还常常报告吸收强度A或摩尔吸收度ε。以对甲基苯乙酮为例，它在甲醇溶液中的最大吸收在252nm处，吸收强度$A=0.57$，摩尔吸收度$\varepsilon=12300$。在化学文献中，常常可以看到以下形式报告紫外光谱的数据：对甲基苯乙酮$\lambda_{max}^{CH_3OH}$ 252nm，$\varepsilon=12300$；或$\lambda_{max}^{CH_3OH}$ 252nm($\lg\varepsilon=4.09$)。在鉴定化合物纯度时，也可以用下列形式记载紫外光谱数据。如在异丙醇中测定维生素A的紫外光谱时，得到了以下结果：在325nm处有一个最大吸收，使用的浓度为1%，使用的吸收池厚度为1cm，测得的吸收强度（或消光系数）A为1530。则可以写成$\lambda_{max}^{(CH_3)_2CHOH}$325nm，$A_{1cm}^{1\%}$1530；或$\lambda_{max}^{(CH_3)_2CHOH}$ 325nm，$E_{1cm}^{1\%}$1530。

（1）共轭分子的紫外光谱　只含有一个碳碳双键和隔离碳碳双键的化合物吸收波长在200nm以下。例如乙烯的最大吸收波长在171nm处，1,4-戊二烯的最大吸收波长在178nm处。这种较短波长的紫外光线，由于它们在空气中有吸收，因而用一般紫外光谱仪不能进行测量，而要在真空下进行测量。可是如果化合物中含有共轭体系，如C═C—C═C，C═C—C═O，C═C—C═N等，紫外光的吸收要向长波长方向移动，例如1,3-丁二烯的最大吸收波长是217nm($\varepsilon=21000$)，2-丁烯醛最大吸收波长为220nm($\varepsilon=15000$)。分子中含有的共轭双键越多，最大吸收波长就越长。在有八个以上共轭双键时，它的最大吸收波长已经是在可见光的区域，因此可以看到化合物的颜色。例如：β-胡萝卜素(β-carotene)是一个有11个彼此共轭的双键的化合物。它的最大吸收在497nm处。



β-胡萝卜素

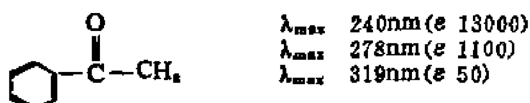
（2）芳香族化合物的紫外光谱　苯和烷基苯在紫外区域有二个吸收带，其中第一个吸收带在200nm附近，吸收强度较大。第二个吸收带称为B吸收带（来自benzenoid，苯类），在260nm附近。B吸收带的特点是吸收强度弱（$\lg\varepsilon=2$左右），但有精细结构（即由几个吸收峰组成的吸收带），所以也叫做精细结构吸收带。许多芳香族化合物都有这样的吸收带。如图2.28中苯的紫外光谱在234—269nm之间有六个吸收峰。其中最大的一个是λ_{max} 255nm(ε230)。当苯环上连结着产生共轭体系的取代基时，这两个吸收带都要向长波长方向移动。我们将苯、苯乙烯和苯乙酮三者的紫外光谱数据进行比较，就可以看出：

苯　λ_{max} 198nm(ε 3000)
　　λ_{max} 255nm(ε 230)

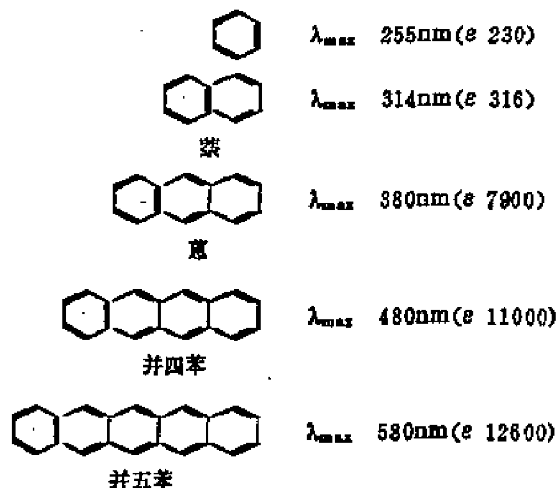
—CH═CH₂　λ_{max} 244nm(ε 12000)
　　λ_{max} 282nm(ε 450)

表 2.5 不饱和化合物和共轭不饱和化合物的最大吸收波长

化合物	结构	$\frac{\lambda_{max}}{nm}$	ε_{max}	$\frac{\lambda_{max}}{nm}$	ε_{max}
乙烯	$CH_2{=}CH_2$	171	15530		
1-辛烯	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2$	177	12600		
1-辛炔	$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$	185	2000		
1,3-丁二烯	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	217	21000		
1-丁烯-3-炔	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$	228	7800		
1,4-戊二烯	$CH_2{=}CHCH_2CH{=}CH_2$	178			
环已烯		182	7600		
1,3-环戊二烯		239	3400		
1,3-环已二烯		256	8000		
乙醛	$CH_3CH{=}O$			290	16
丙酮	$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$	188	900	279	15
丙烯醛	$CH_2{=}CH{-}CH{=}O$	210	11400	315	26
2-丁烯醛	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$	220	15000	322	25
甲基乙烯基酮	$CH_3{-}C({=}O){-}CH{=}CH_2$	212.5	7100	320	27



多环芳烃的B吸收带移向更长的波长，在直线形稠环芳烃中这种移动非常明显。



苯、萘、蒽是无色的，因为它们的最大吸收波长在紫外区域。并四苯和并五苯是有色的，因为它们的最大吸收波长在可见光区域。并四苯是橙黄色，并五苯是紫色。

一个化合物的红外光谱可显示分子中存在着哪些官能团，而一个化合物的紫外光谱则告诉我们这些官能团之间的关系。例如几个官能团之间是否相互共轭，以及在共轭体系中取代基的位置、种类和数目等。在决定一个未知有机化合物的结构时，紫外光谱可提供一些补充数据，

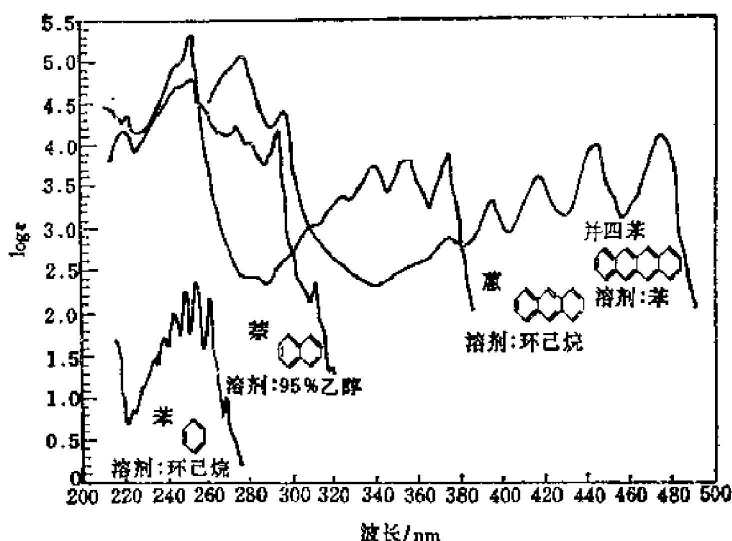


图 2.28 苯、萘、蒽、并四苯的紫外、可见吸收光谱图

进一步确证核磁共振和红外光谱所推定的结果。

2. 对化合物纯度的鉴定

由于一般能吸收紫外光的物质，其ε值都很高，所以一些对近紫外光透明的溶剂或化合物，如其中的杂质能吸收近紫外光的，只要$\varepsilon>2000$，检查的灵敏度便能达到0.005%。例如乙醇在紫外和可见光区域没有吸收带，若杂有少量苯时，则在255nm处有一个吸收。又如环己烷中，常含有苯作杂质，如果这样，在靠近255nm处便有吸收峰出现。因此用这一方法来检查是否存在不必要的物质是很方便和灵敏的。

3. 对一些化合物的定量测定

一个有紫外吸收的有机化合物，其摩尔吸收度ε与吸收强度A之间的关系如下：

$$\varepsilon=\frac{A}{c\times L}$$

其中c为吸收物质溶液的物质的量浓度，L为吸收池的厚度（以cm为单位)。另外还知道：$A=\lg\frac{I_0}{I}$，式中I_0为入射光强度，I为透射光的强度。

由于一般具有紫外光谱的化合物的ε值都很高，且重复性好。因此用作定量分析，要比用红外光谱法灵敏和准确。例如维生素A的紫外吸收光谱数据是：$\lambda_{max}^{(CH_3)_2CHOH}$325nm，$E_{1cm}^{1\%}$1530。根据这个数据，如果在测定一个维生素A粗产品时，它在325nm的消光系数是$E_{1cm}^{1\%}=1208$。于是得维生素A粗产品纯度是79.5%。

$$\frac{E_{粗}}{E_{纯}}\times100\%=\frac{1208}{1530}\times100\%=79.5\%$$

除了利用消光系数E以外，在文献中还常见到的是ε(或$\lg\varepsilon$)，也可以利用这些数据来测定有机化合物的含量。

第三部分　有机化合物的分离和提纯

（含基本操作训练内容）

3.1　重结晶及过滤

从有机反应中分离出的固体有机化合物往往是不纯的，其中常夹杂一些反应副产物、未作用的原料及催化剂等。纯化这类物质的有效方法通常是用合适的溶剂进行重结晶，其一般过程为：

（1）将不纯的固体有机物在溶剂的沸点或接近于沸点的温度下溶解在溶剂中，制成接近饱和的浓溶液，若固体有机物的熔点较溶剂沸点低，则应制成在熔点温度以下的饱和溶液。

（2）若溶液含有色杂质，可加适量活性炭煮沸脱色。

（3）过滤此热溶液以除去其中不溶性杂质及活性炭。

（4）将滤液冷却，使结晶从过饱和溶液中析出，而可溶性杂质仍留在母液中。

（5）抽气过滤，从母液中将结晶分出，洗涤结晶以除去吸附的母液，所得的结晶，经干燥后测定熔点。如发现其纯度不符合要求时，可重复上述操作，直至熔点不再改变。

3.1.1　基本原理

固体有机物在溶剂中的溶解度与温度有密切关系。一般是温度升高，溶解度增大。若把固体溶解在热的溶剂中达到饱和，冷却时即由于溶解度降低，溶液变成过饱和而析出结晶。利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同，可以使被提纯物质从过饱和溶液中析出。而让杂质全部或大部分仍留在溶液中（若在溶剂中的溶解度极小，则配成饱和溶液后被过滤除去），从而达到提纯目的。

假设一固体混合物由9.5 g被提纯物质A和0.5 g杂质B组成，选择一溶剂进行重结晶，室温时A、B在此溶剂中的溶解度分别为S_A和S_B，通常存在着下列情况。

（1）杂质较易溶解($S_B > S_A$)，设室温下$S_B = 2.5g/100mL$，$S_A = 0.5g/100mL$，如果A在此沸腾溶剂中的溶解度为9.5g/100mL，则使用100mL溶剂即可使混合物在沸腾时全溶。将此滤液冷却至室温时可析出A 9g（不考虑操作上的损失）而B仍留在母液中。A损失很少，产物的回收率达到94%。如果A在此沸腾溶剂中的溶解度更大，例如是47.5g/100mL，则只要使用20mL溶剂即可使混合物在沸腾时全溶，这时滤液可以析出A 9.4g，B仍可留在母液中，产物回收率可高达99%。由此可见，如果杂质在冷时的溶解度大而产物在冷时的溶解度小，或溶剂对产物的溶解性能随温度的变化大，这两方面都有利于提高回收率。

（2）杂质较难溶解($S_B < S_A$)。设在室温下$S_B = 0.5g/100mL$，$S_A = 2.5g/100mL$，A在沸腾溶液中的溶解度仍为9.5g/100mL，则在100mL溶剂重结晶后的母液中含有2.5gA和0.5g（即全部）B，析出的结晶A 7g，产物的回收率为74%。但这时，即使A在沸腾溶剂中的溶解度更大，使用的溶剂也不能再少了，否则杂质B也会部分地析出，就须再次重结晶。如果混合物中的杂质含量很多，则重结晶的溶剂量就要增加，或者重结晶的次数要增加，致使操作过程

冗长，回收率极大地降低。

（3）两者溶解度相等（$S_A=S_B$），设在室温下皆为2.5g/100mL，若也用100mL溶剂重结晶，仍可得到纯A7g。但如果这时杂质含量很多，则用重结晶分离产物就比较困难。在A和B含量相等时，重结晶法就不能用来分离产物了。从上述讨论中可以看出，在任何情况下，杂质的含量过多都是不利的（杂质太多还能影响结晶速度，甚至妨碍结晶的生成）。一般重结晶只适用于纯化杂质含量在5%以下的固体有机混合物，所以从反应粗产物直接重结晶是不适宜的，必须先采用其它方法初步提纯，例如萃取、水蒸气蒸馏、减压蒸馏等，然后再用重结晶提纯。

在进行重结晶时，选择理想的溶剂是一个关键，理想的溶剂必须具备下列条件：

（1）不与被提纯物质起化学反应。

（2）在较高温度时能溶解多量的被提纯物质；而在室温或更低温度时，只能溶解很少量的该种物质。

（3）对杂质的溶解度非常大或非常小（前一种情况是使杂质留在母液中不随提纯物晶体一同析出；后一种情况是使杂质在热过滤时被滤去）。

（4）容易挥发（溶剂的沸点较低），易与结晶分离除去。

（5）能给出较好的结晶。

（6）无毒或毒性很小，便于操作。

表3.1列出几种常用的重结晶溶剂。

表 3.1 常用的重结晶溶剂

溶剂	沸点/℃	冰点/℃	相对密度	与水的混溶性	易燃性
水	100	0	1.0	+	0
甲醇	64.96	<0	0.7914^{20}	+	+
95%乙醇	78.1	<0	0.804	+	++
冰醋酸	117.9	16.7	1.05	+	+
丙酮	56.2	<0	0.79	+	+++
乙醚	34.51	<0	0.71	−	++++
石油醚	30—60	<0	0.64	−	++++
乙酸乙酯	77.06	<0	0.90	−	++
苯	80.1	5	0.88	−	++++
氯仿	61.7	<0	1.48	−	0
四氯化碳	76.54	<0	1.59	−	0

在几种溶剂同样都合适时，则应根据结晶的回收率、操作的难易、溶剂的毒性、易燃性和价格等来选择。

当一种物质在一些溶剂中的溶解度太大，而在另一些溶剂中的溶解度又太小，不能选择到一种合适的溶剂时，常可使用混合溶剂而得到满意的结果。所谓混合溶剂，就是把对此物质溶解度很大的和溶解度很小的而又能互溶的两种溶剂（例如水和乙醇）混合起来，这样可获得新的良好的溶解性能。用混合溶剂重结晶时，可先将待纯化物质在接近良溶剂的沸点时溶于良溶剂中（在此溶剂中极易溶解）。若有不溶物，趁热滤去；若有色，则用适量（如1—2%）活性炭煮沸脱色后趁热过滤。于此热溶液中小心地加入热的不良溶剂（物质在此溶剂中溶解度很小），直至所出现的浑浊不再消失为止，再加入少量良溶剂或稍热使恰好透明。然后将混合物

冷却至室温，使结晶从溶液中析出。有时也可将两种溶剂先行混合，如1:1的乙醇和水，则其操作和使用单一溶剂时相同。常用的混合溶剂如下：

乙醇-水　　乙醚-甲醇　　乙酸-水
乙醚-丙酮　　丙酮-水　　乙醚-石油醚
吡啶-水　　苯-石油醚

3.1.2 实验操作

1．溶剂的选择

在重结晶时需要知道用哪一种溶剂最合适和物质在该溶剂中的溶解情况。一般化合物可以查阅手册或辞典中的溶解度一栏或通过试验来决定采用什么溶剂。

选择溶剂时，必须考虑到被溶物质的成分与结构。因为溶质往往易溶于结构与其近似的溶剂中。极性物质较易溶于极性溶剂中，而难溶于非极性溶剂中。例如含羟基的化合物，在大多数情况下或多或少地能溶于水中；碳链增长，如高级醇，在水中的溶解度显著降低，但在碳氢化合物中，其溶解度却会增加。

溶剂的最后选择，只能用实验方法来决定。其方法是取0.1 g 待结晶的固体粉末于一小试管中，用滴管逐滴加入溶剂，并不断振荡。若加入的溶剂量达1mL仍未见全溶，可小心加热混合物至沸腾（必须严防溶剂着火！）。若此物质在1mL冷的或温热的溶剂中已全溶，则此溶剂不适用。如果该物质不溶于1mL沸腾溶剂中，则继续加热，并分批加入溶剂，每次加入0.5mL并加热使沸腾。若加入溶剂量达到4mL，而物质仍然不能全溶，则必须寻求其它溶剂。如果该物质能溶解在1—4mL的沸腾的溶剂中，则将试管进行冷却，观察结晶析出情况，如果结晶不能自行析出，可用玻璃棒摩擦溶液液面下的试管壁，或再辅以冰水冷却，以使结晶析出。若结晶仍不能析出，则此溶剂也不适用。如果结晶能正常析出，要注意析出的量，在几个溶剂用同法比较后，可以选用结晶收率最好的溶剂来进行重结晶。

2．溶解及趁热过滤

通常将待结晶物质置于锥形瓶中，加入较需要量（根据查得的溶解度数据或溶解度试验方法所得的结果估计得到）稍少的适宜溶剂，加热到微微沸腾一段时间后，若未完全溶解，可再次逐渐添加溶剂，每次加入后均需再加热使溶液沸腾，直至物质完全溶解（要注意判断是否有不溶性杂质存在，以免误加过多的溶剂）。要使重结晶得到的产品纯和回收率高，溶剂的用量是个关键。虽然从减少溶解损失来考虑，溶剂应尽可能避免过量；但这样在热过滤时会引起很大的麻烦和损失，特别是当待结晶物质的溶解度随温度变化很大时更是如此。因为在操作时，会因挥发而减少溶剂，或因降低温度而使溶液变为过饱和而析出沉淀。因而要根据这两方面的损失来权衡溶剂的用量，一般可比需要量多加20%左右的溶剂。

为了避免溶剂挥发及可燃溶剂着火或有毒溶剂中毒，应在锥形瓶上装置回流冷凝管，添加溶剂可由冷凝管的上端加入。根据溶剂的沸点和易燃性，选择适当的热浴加热。当溶质全部溶解后，即可趁热过滤（若溶液中含有色杂质，则要加活性炭脱色。这时应移去火源，使溶液稍冷，然后加入活性炭，继续煮沸5—10min，再趁热过滤）。

过滤易燃溶剂的溶液时，必须熄灭附近的火源。为了过滤得较快，可选用一颈短而粗的玻璃漏斗，这样可避免晶体在颈部析出而造成堵塞。在过滤前，要把漏斗放在烘箱中预先烘热，待过滤时才将漏斗取出放在铁架上的铁圈中，或放在盛滤液的锥形瓶上。图3.1(1)为用水作溶

剂的一种热过滤装置，盛滤液的锥形瓶用小火加热。产生的热蒸汽可使玻璃漏斗保温。但要特别注意，在过滤易燃溶剂的溶液时，先把漏斗预热。在漏斗中放一折叠滤纸（图3.2）。折叠滤纸向外突出的棱边，应紧贴于漏斗壁上。在过滤即将开始前，先用少量热的溶剂湿润，以免干滤纸吸收溶液中的溶剂，使结晶析出而堵塞滤纸孔。过滤时，漏斗上应盖上表面皿（凹面向下），减少溶剂的挥发。盛滤液的容器一般用锥形瓶，只有水溶液才可收集在烧杯中；如过滤进行得很顺利，常只有很少的结晶在滤纸上析出（如果此结晶在热溶剂中溶解度很大，则可用少量热溶剂洗下，否则还是弃之为好，以免得不偿失）。若结晶较多时，必须用刮刀刮回到原来的瓶中，再加适量的溶剂溶解并过滤。滤毕后，用洁净的塞子塞住盛溶液的锥形瓶，放置冷却。

如果溶液稍经冷却就要析出结晶，或过滤的溶液较多，则最好应用热水漏斗[见图3.1(2)]。热水漏斗要用铁夹固定好并预先烧热，在过滤易燃的有机溶剂时一定要熄灭火焰！

活性炭[①]的使用：粗制的有机化合物常含有色杂质，在重结晶时，杂质虽可溶于沸腾的溶剂中，但当冷却析出结晶时，部分杂质又会被结晶吸附，使得产物带色。有时在溶液中存在着某些树脂状物质或不溶性杂质的均匀悬浮体，使得溶液有些浑浊，常常不能用一般的过滤方法除去。如果在溶液中加入少量的活性炭，并煮沸5—10min（要注意活性炭不能加到已沸腾的溶液中，以免溶液暴沸而自容器冲出）。活性炭可吸附有色杂质、树脂状物质以及均匀分散的物质。趁热过滤除去活性炭，冷却溶液便能得到较好的结晶。活性炭在水溶液中进行的脱色效果较好，它也可在任何有机溶剂中使用，但在烃类等非极性溶剂中效果较差。除用活性炭脱色外，也可采用硅藻土等或柱色谱来除去杂质。

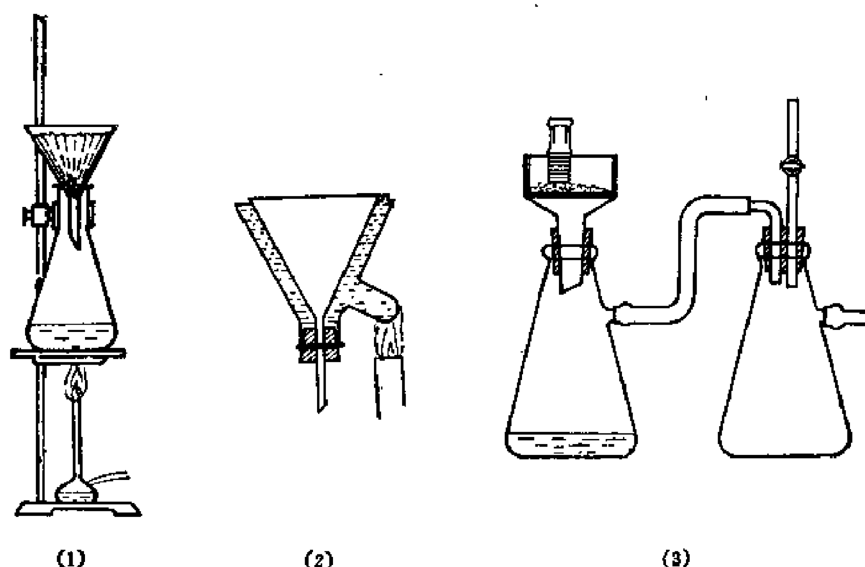


图 3.1 热滤及抽滤装置

使用活性炭时，量要适当，必须避免过量太多，因为它也能吸附一部分被纯化的物质。所

① 活性炭由木炭、糖炭、骨炭等制成。常含少量磷酸、钙和锌元素等。根据脱色对象不同，选用不同型号的活性炭。如要在酸性溶液中使用，最好先用盐酸处理。即将活性炭用1:1的盐酸煮沸2—3h，再用蒸馏水稀释抽滤，用热蒸馏水洗至无酸性后烘干。

以活性炭的用量应视杂质的多少而定，一般为干燥粗产品质量的1—5%。假如这些数量的活性炭不能使溶液完全脱色，则可再用1—5%的活性炭重复上述操作。活性炭的用量选定后，最好一次脱色完毕，以减少操作损失。过滤时选用的滤纸质量要紧密，以免活性炭透过滤纸进入溶液中。

折叠滤纸的方法：将选定的圆滤纸（方滤纸可在折好后再剪）按图3.2(1)先一折为二，再沿2，4折成四分之一。然后将1，2的边沿折至4，2；2，3的边沿折至2，4，分别在2，5和2，6处产生新的折纹[图3.2(1)]。继续将1，2折向2，6；2，3折向2，5，分别得到2，7和2，8的折纹[图3.2(2)]。同样以2，3对2，6；1，2对2，5分别折出2，9和2，10的折纹[图3.2(3)]。最后在8个等分的每一个小格中间以相反方向[图3.2(4)]折成16等分。结果得到折扇一样的排列。再在1，2和2，3处各向内折一小折面，展开后即得到折叠滤纸[或称扇形滤纸，图3.2(5)]。在折纹集中的圆心处，折时切勿重压，否则滤纸的中央在过滤时容易破裂。在使用前，应将折好的滤纸翻转并整理好后再放入漏斗中，这样可避免被手指弄脏的一面接触滤过的滤液。

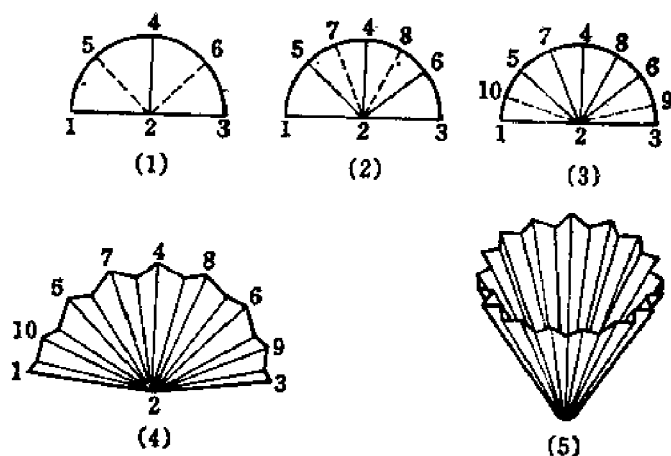


图 3.2 折叠滤纸的方法

3．结晶

将滤液在冷水浴中迅速冷却并剧烈搅动时，可得到颗粒很小的晶体。小晶体包含杂质较少，但其表面积较大，吸附于其表面的杂质较多。若希望得到均匀而较大的晶体，可将滤液（如在滤液中已析出结晶，可加热使之溶解）在室温或保温下静置使之缓缓冷却。这样得到的结晶往往比较纯净。

有时由于滤液中有焦油状物质或胶状物存在，使结晶不易析出，或有时因形成过饱和溶液也不析出结晶，在这种情况下，可用玻璃棒摩擦器壁以形成粗糙面，使溶质分子呈定向排列而形成结晶的过程较在平滑面上迅速和容易；或者投入晶种（同一物质的晶体，若无此物质的晶体，可用玻璃棒蘸一些溶液稍干后即会析出晶体），供给定型晶核，使晶体迅速形成。

有时被纯化的物质呈油状析出，油状物质长时间静置或足够冷却后虽也可以固化，但这样的固体往往含有较多杂质（杂质在油状物中溶解度常较在溶剂中的溶解度大；其次，析出的固体中还会包含一部分母液），纯度不高，用溶剂大量稀释，虽可防止油状物生成，但将使产物

大量损失。这时可将析出油状物的溶液加热重新溶解，然后慢慢冷却。一当油状物析出时便剧烈搅拌混合物，使油状物在均匀分散的状况下固化，这样包含的母液就大大减少。但最好还是重新选择溶剂，使之能得到晶形的产物。

4. 抽气过滤

为了把结晶从母液中分离出来，一般采用布氏漏斗进行抽气过滤[图3.1(3)]。抽滤瓶的侧管用较耐压的橡皮管和水泵相连（最好中间接一安全瓶，再和水泵相连，以免操作不慎，使泵中的水倒流）。布氏漏斗中铺的圆形滤纸要剪得比漏斗内径略小，使紧贴于漏斗的底壁。为盖住滤孔，在抽滤前先用少量溶剂把滤纸润湿，然后打开水泵将滤纸吸紧，防止固体在抽滤时自滤纸边沿吸入瓶中。借玻棒之助，将容器中液体和晶体分批倒入漏斗中，并用少量滤液洗出粘附于容器壁上的晶体。关闭水泵前，先将抽滤瓶与水泵间连接的橡皮管拆开，或将安全瓶上的活塞打开接通大气。以免水倒流入吸滤瓶中。

布氏漏斗中的晶体要用溶剂洗涤。以除去存在于晶体表面的母液，否则干燥后仍要使结晶玷污。用重结晶的同一溶剂进行洗涤。用量应尽量少，以减少溶解损失。洗涤的过程是先将抽气暂时停止，在晶体上加少量溶剂。用刮刀或玻棒小心搅动（不要使滤纸松动），使所有晶体润湿。静置一会儿，待晶体均匀地被浸湿后再进行抽气。为了使溶剂和结晶更好地分开，最好在进行抽气的同时用清洁的玻塞倒置在结晶表面上并用力挤压，见图3.1(3)。一般重复洗涤1—2次即可。

如重结晶溶剂的沸点较高，在用原溶剂至少洗涤一次后，可用低沸点的溶剂洗涤，使最后的结晶产物易于干燥（要注意此溶剂必须是能和第一种溶剂互溶而对晶体是不溶或微溶的）。

过滤少量晶体时，可用玻璃钉漏斗，以抽滤管代替抽滤瓶（图3.3）。玻璃钉漏斗上的圆滤纸应较玻璃钉的直径略大，滤纸以溶剂润湿后进行抽气并用刮刀或玻棒挤压使滤纸的边沿紧贴在漏斗上。

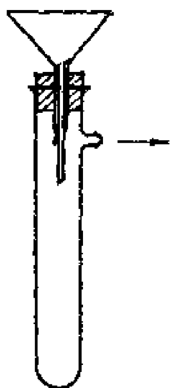


图 3.3 玻璃钉漏斗过滤

抽滤后所得的母液，如还有用处，可移置于其它容器中。较大量的有机溶剂，一般应用蒸馏法回收。如母液中溶解的物质不容忽视，可将母液适当浓缩。回收得到一部分纯度较低的晶体，测定它的熔点，以决定是否可供直接使用，或需进一步提纯。

5. 结晶的干燥

抽滤和洗涤后的结晶，表面上还吸附有少量溶剂，因此尚需用适当的方法进行干燥。重结晶后的产物需要通过测定熔点来检验其纯度，在测定熔点前，晶体必须充分干燥，否则熔点会下降。固体的干燥方法很多，可根据重结晶所用的溶剂及结晶的性质来选择。常用的方法有如下几种：

空气晾干：将抽干的固体物质转移到表面皿上铺成薄薄的一层，再用一张滤纸覆盖以免灰尘玷污，然后在室温下放置，一般要经几天后才能彻底干燥。

烘干：一些对热稳定的化合物，可以在低于该化合物熔点或接近溶剂沸点的温度下进行干

燥。实验室中常用红外线灯或用烘箱、蒸气浴等方式进行干燥。必须注意，由于溶剂的存在，结晶可能在较其熔点低得很多的温度下就开始熔融了，因此必须十分注意控制温度并经常翻动晶体。

用滤纸吸干：有时晶体吸附的溶剂在过滤时很难抽干，这时可将晶体放在二三层滤纸上，上面再用滤纸挤压以吸出溶剂。此法的缺点是晶体上易玷污一些滤纸纤维。

置于干燥器中干燥：见3.7干燥和干燥剂。

重 结 晶

［实验］

1．乙酰苯胺重结晶

取2g粗乙酰苯胺，放于150mL锥形瓶中，加入70mL水。石棉网上加热至沸，并用玻棒不断搅动，使固体溶解，这时若有尚未完全溶解的固体，可继续加入少量热水[1]，至完全溶解后，再多加2—3mL水[2]（总量约90mL）。移去火源，稍冷后加入少许活性炭[3]，稍加搅拌后继续加热微沸5—10min。

事先在烘箱中烘热无颈漏斗[4]，过滤时趁热从烘箱中取出，把漏斗安置在铁圈上，于漏斗中放一预先叠好的折叠滤纸，并用少量热水润湿。将上述热溶液通过折叠滤纸，迅速地滤入150mL烧杯中。每次倒入漏斗中的液体不要太满；也不要等溶液全部滤完后再加。在过滤过程中，应保持溶液的温度。为此将未过滤的部分继续用小火加热以防冷却。待所有的溶液过滤完毕后，用少量热水洗涤锥形瓶和滤纸。

滤毕，用表面皿将盛滤液的烧杯盖好，放置一旁，稍冷后，用冷水冷却以使结晶完全。如要获得较大颗粒的结晶，可在滤完后将滤液中析出的结晶重新加热使溶，于室温下放置，让其慢慢冷却。

结晶完成后，用布氏漏斗抽滤（滤纸先用少量冷水润湿，抽气吸紧），使结晶与母液分离，并用玻塞挤压，使母液尽量除去。拔下抽滤瓶上的橡皮管（或打开安全瓶上的活塞），停止抽气。加少量冷水至布氏漏斗中，使晶体润湿（可用刮刀使结晶松动），然后重新抽干，如此重复1—2次，最后用刮刀将结晶移至表面皿上，摊开成薄层，置空气中晾干或在干燥器中干燥。测定干燥后精制产物的熔点，并与粗产物熔点作比较，称重并计算收率。

用水重结晶乙酰苯胺时，往往会出现油珠。这是因为当温度高于83℃时，未溶于水但已熔化的乙酰苯胺会形成另一液相所致，这时只要加入少量水或继续加热，此种现象即可消失。

2．萘的重结晶

在装有回流冷凝管的100mL圆底烧瓶或锥形瓶中，放入2g粗萘，加入15mL 70%乙醇和1—2粒沸石。接通冷凝水后，在水浴上加热至沸[5]，并不时振摇瓶中物，以加速溶解。若所加的乙醇不能使粗萘完全溶解，则应从冷凝管上端继续加入少量70%乙醇（注意添加易燃溶剂时应先灭去火源），每次加入乙醇后应略为振摇并继续加热，观察是否可完全溶解。待完全溶解后，再多加一些，然后熄灭火源。移开水浴，稍冷后加入少许活性炭，并稍加摇动。再重新在水浴上加热煮沸数分钟。趁热用预热好的无颈漏斗和折叠滤纸过滤，用少量热的70%乙醇润湿折叠滤纸后，将上述萘的热溶液滤入干燥的100mL锥形瓶中（注意这时附近不应有明火），滤完后用少量热70%乙醇洗涤容器和滤纸。盛滤液的锥形瓶用软木塞塞好，任其冷却，最后再用

冰水冷却。用布氏漏斗抽滤（滤纸应先用70%乙醇润湿，吸紧），用少量70%乙醇洗涤，抽干后将结晶移至表面皿上。放在空气中晾干或放在干燥器中，待干燥后测熔点，称重并计算回收率。

本实验约需4—6 h。

［注释］

（1）乙酰苯胺在水中的溶解度如下：

t/℃	20	25	50	80	100
溶解度/g·(100mL)$^{-1}$	0.46	0.56	0.84	3.45	5.6

（2）每次加入3—5mL热水，若加入溶剂加热后并未能使未溶物减少，则可能是不溶性杂质，此时可不必再加溶剂。但为了防止过滤时有晶体在漏斗中析出，溶剂用量可比沸腾时饱和溶液所需的用量适当多一些

（3）活性炭绝对不可加到正在沸腾的溶液中，否则将造成暴沸现象！加入活性炭的量约相当于样品量的1—5%。

（4）无颈漏斗，即截去颈的普通玻璃漏斗。也可用预热好的热滤漏斗，漏斗夹套中充水约为其容积的2/3左右。

（5）萘的熔点较70%乙醇的沸点为低，因而加入不足量的70%乙醇加热至沸后，萘呈熔融状态而非溶解，这时应继续加溶剂直至完全溶解。

［思考题］

（1）简述有机化合物重结晶的步骤和各步的目的。

（2）某一有机化合物进行重结晶时，最适合的溶剂应该具有哪些性质？

（3）加热溶解重结晶粗产物时，为何先加入比计算量（根据溶解度数据）略少的溶剂，然后渐渐添加至恰好溶解，最后再多加少量溶剂？

（4）为什么活性炭要在固体物质完全溶解后加入？又为什么不能在溶液沸腾时加入？

（5）将溶液进行热过滤时，为什么要尽可能减少溶剂的挥发？如何减少其挥发？

（6）用抽气过滤收集固体时，为什么在关闭水泵前，先要拆开水泵和抽滤瓶之间的联接或先打开安全瓶通大气的活塞？

（7）在布氏漏斗中用溶剂洗涤固体时应注意些什么？

（8）用有机溶剂重结晶时，在哪些操作上容易着火？应该如何防范？

（复核：沈凤嘉）

3.2 蒸　馏

蒸馏是提纯液体物质和分离混合物的一种常用的方法。通过蒸馏还可以测出化合物的沸点，所以它对鉴定纯粹的液体有机化合物也具有一定的意义。

3.2.1 基本原理

液体的分子由于分子运动有从表面逸出的倾向。这种倾向随着温度的升高而增大。如果把液体置于密闭的真空体系中，液体分子继续不断地逸出而在液面上部形成蒸气，最后使得分子由液体逸出的速度与分子由蒸气中回到液体中的速度相等，亦即使其蒸气保持一定的压力。此时液面上的蒸气达到饱和，称为饱和蒸气。它对液面所施的压力称为饱和蒸气压。实验证明，液体的蒸气压只与温度有关，即液体在一定温度下具有一定的蒸气压。这是指液体与它的

蒸气平衡时的压力，与体系中存在的液体和蒸气的绝对量无关。

将液体加热，它的蒸气压就随着温度升高而增大，从图3.4中看出，当液体的蒸气压增大到与外界施于液面的总压力（通常是大气压力）相等时，就有大量气泡从液体内部逸出，即液体沸腾。这时的温度称为液体的沸点。显然沸点与所受外界压力的大小有关。通常所说的沸点是在0.1MPa压力下液体的沸腾温度。例如水的沸点为100℃，即是指在0.1MPa压力下，水在100℃时沸腾。在其它压力下的沸点应注明压力。例如在85.3kPa时水在95℃沸腾，这时水的沸点可以表示为95℃/85.3kPa。

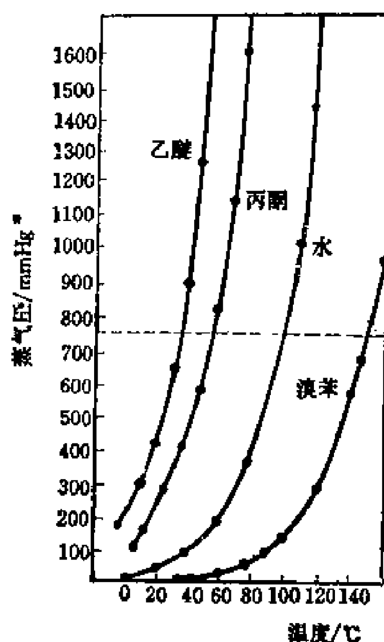


图 3.4 温度与蒸气压关系图

*1mmHg＝133Pa

将液体加热至沸腾，使液体变为蒸气，然后使蒸气冷却再凝结为液体，这两个过程的联合操作称为蒸馏。很明显，蒸馏可将易挥发和不易挥发的物质分离开来，也可将沸点不同的液体混合物分离开来。但液体混合物各组分的沸点必须相差很大（至少30℃以上）才能得到较好的分离效果。在常压下进行蒸馏时，由于大气压往往不是恰好为0.1MPa，因而严格说来，应对观察到的沸点加上校正值，但由于偏差一般都很小，即使大气压相差2.7kPa，这项较正值也不过±1℃左右，因此可以忽略不计。

例如将盛有液体的烧瓶放在石棉网上，下面用煤气灯加热，在液体底部和玻璃受热的接触面上就有蒸气的气泡形成。溶解在液体内部的空气或以薄膜形式吸附在瓶壁上的空气有助于这种气泡的形成。玻璃的粗糙面也起促进作用。这样的小气泡（称为气化中心）即可作为大的蒸气气泡的核心。在沸点时，液体释放大量蒸气至小气泡中。待气泡中的总压力增加到超过大气压，并足够克服由于液柱所产生的压力时，蒸气的气泡就上升逸出液面。因此，假如在液体中有许多小空气泡或其它的气化中心时，液体就可平稳地沸腾。如果液体中几乎不存在空气，瓶壁又非常洁净和光滑，形成气泡就非常困难。这样加热时，液体的温度可能上升到超过沸点很多而不沸腾，这种现象称为“过热”，一旦有一个气泡形成，由于液体在此温度时的蒸气压已远远超过大气压和液柱压力之和，因此上升的气泡增大得非常快，甚至将液体冲溢出瓶外，这种不正常沸腾，称为“暴沸”。因而在加热前应加入助沸物以期引入气化中心，保证沸腾平稳。助沸物一般是表面疏松多孔，吸附有空气的物体如素瓷片、沸石或玻璃沸石等。另外也可用几根一端封闭的毛细管以引入汽化中心（注意毛细管有足够的长度，使其上端可搁在蒸馏瓶的颈部，开口的一端朝下）。在任何情况下，切忌将助沸物加至已受热接近沸腾的液体中，否则常因突然放出大量蒸气而将大量液体从蒸馏瓶口喷出造成危险。如果加热前忘了加入助沸物，补加时必须先移去热源，待加热液体冷至沸点以下后方可加入。如果沸腾中途停止过，则在重新加热前应加入新的助沸物。因为起初加入的助沸物在加热时逐出了部分空气，在冷却时吸附了

液体，因而可能已经失效。另外，如果采用浴液间接加热，保持浴温不要超过蒸馏液沸点20℃，这种加热方式不但可大大减少瓶内蒸馏液中各部分之间的温差，而且可使蒸气的气泡，不单从烧瓶的底部上升，也可沿着液体的边沿上升，因而也可大大减小过热的可能。

纯粹的液体有机化合物在一定的压力下具有一定的沸点，但是具有固定沸点的液体不一定都是纯粹的化合物，因为某些有机化合物常和其它组分形成二元或三元共沸混合物，它们也有一定的沸点。不纯物质的沸点则要取决于杂质的物理性质以及它和纯物质间的相互作用。假如杂质是不挥发的，则溶液的沸点比纯物质的沸点略有提高（但在蒸馏时，实际上测量的并不是溶液的沸点，而是逸出蒸气与其冷凝液平衡时的温度，即是馏出液的沸点而不是瓶中蒸馏液的沸点）。若杂质是挥发性的，则蒸馏时液体的沸点会逐渐上升；或者由于两种或多种物质组成了共沸点混合物，在蒸馏过程中温度可保持不变，停留在某一范围内。因此，沸点的恒定，并不一定意味着它是纯粹化合物。

3.2.2 实验操作

1．蒸馏装置及安装

图3.5为常用的蒸馏装置，由蒸馏瓶、温度计、冷凝管[①]、接液管和接受瓶组成。蒸馏瓶与蒸馏头之间有时需借助于大小接头连接。磨口温度计可直接插入蒸馏头，普通温度计通常借助于温度计旋塞固定在蒸馏头的上口处。温度计水银球的上限应和蒸馏头侧管的下限在同一水平线上。冷凝水应从冷凝管的下口流入，上口流出，以保证冷凝管的套管中始终充满水。用不带支管的接液管时，接液管与接受瓶之间不可用塞子连接，以免造成封闭体系，使体系压力过大而发生爆炸。所用仪器必须清洁干燥，规格合适。

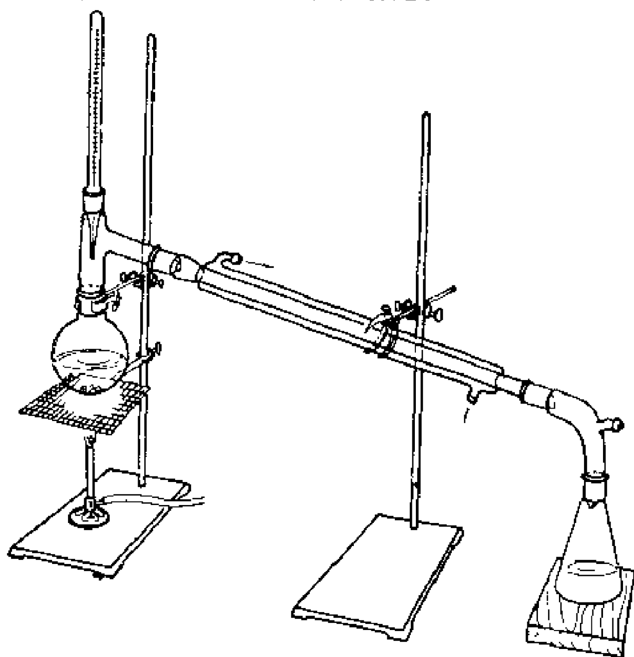


图 3.5 常用蒸馏装置

① 蒸馏液体沸点在140℃以下时，用直形冷凝管冷凝，沸点在140℃以上者，用水冷凝管冷凝时，在冷凝管接头处容易爆裂，故应改用空气冷凝管（高沸点化合物用空气冷凝管已可达到冷却目的）。蒸馏低沸点易燃易吸潮的液体时，在接液管的支管处连一干燥管，再从后者出口处接一胶管通入水槽或室外，并将接受瓶在冰水浴中冷却。

安装仪器之前，首先要根据蒸馏物的量，选择大小合适的蒸馏瓶。蒸馏物液体的体积，一般不要超过蒸馏瓶容积的2/3，也不要少于1/3。仪器的安装顺序一般是先从热源开始，先在架设仪器的铁台上放好煤气灯，再根据煤气灯火焰的高低依次安装铁圈（或三角架）、石棉网（或水浴、油浴），然后安装蒸馏瓶。注意瓶底应距石棉网1—2mm，不要触及石棉网；用水浴或油浴时，瓶底应距水浴（或油浴）锅底1—2cm。蒸馏瓶用铁夹垂直夹好。安装冷凝管时，应先调整它的位置使与已装好的蒸馏瓶高度相适应并与蒸馏头的侧管同轴，然后松开固定冷凝管的铁夹，使冷凝管沿此轴移动与蒸馏瓶连接。铁夹不应夹得太紧或太松，以夹住后稍用力尚能转动为宜。完好的铁夹内通常垫以橡皮等软性物质，以免夹破仪器。在冷凝管尾部通过接液管连接接受瓶（用锥形瓶或圆底烧瓶）。正式接受馏液的接受瓶应事先称重并做记录。

安装仪器顺序一般都是自下而上，从左到右。要准确端正，横平竖直。无论从正面或侧面观察，全套仪器装置的轴线都要在同一平面内。铁架应整齐地置于仪器的背面。也可将安装仪器概括为四个字，即稳、妥、端、正。稳，即稳固牢靠；妥，即妥善安装，消除一切不安全因素；端，即端正好看，同时给人以美的享受；正，即正确地使用和选用仪器。

2．蒸馏操作

加料：将待蒸馏液通过玻璃漏斗小心倒入蒸馏瓶中。要注意不使液体从支管流出。加入几粒助沸物，塞好带温度计的塞子。再一次检查仪器的各部分连接是否紧密和妥善。

加热：用水冷凝管时，先由冷凝管下口缓缓通入冷水，自上口流出引至水槽中，然后开始加热。加热时可以看见蒸馏瓶中液体逐渐沸腾，蒸气逐渐上升，温度计的读数也略有上升。当蒸气的顶端达到温度计水银球部位时，温度计读数就急剧上升。这时应适当调小煤气灯的火焰或降低加热电炉或电热帽的电压，使加热速度略为减慢，蒸气顶端停留在原处，使瓶颈上部和温度计受热，让水银球上液滴和蒸气温度达到平衡。然后再稍稍加大火焰，进行蒸馏。控制加热温度，调节蒸馏速度，通常以每秒1－2滴为宜。在整个蒸馏过程中，应使温度计水银球上常有被冷凝的液滴。此时的温度即为液体与蒸气平衡时的温度。温度计的读数就是液体（馏出液）的沸点。蒸馏时加热的火焰不能太大，否则会在蒸馏瓶的颈部造成过热现象，使一部分液体的蒸气直接受到火焰的热量，这样由温度计读得的沸点会偏高；另一方面，蒸馏也不能进行得太慢。否则由于温度计的水银球不能为馏出液蒸气充分浸润而使温度计上所读得的沸点偏低或不规则。

观察沸点及收集馏液：进行蒸馏前，至少要准备两个接受瓶。因为在达到预期物质的沸点之前，带有沸点较低的液体先蒸出。这部分馏液称为“前馏分”或“馏头”。前馏分蒸完，温度趋于稳定后，蒸出的就是较纯的物质，这时应更换一个洁净干燥的接受瓶接受，记下这部分液体开始馏出时和最后一滴时温度计的读数，即是该馏分的沸程（沸点范围）。一般液体中或多或少地含有一些高沸点杂质，在所需要的馏分蒸出后，若再继续升高加热温度，温度计的读数会显著升高，若维持原来的加热温度，就不会再有馏液蒸出，温度会突然下降。这时就应停止蒸馏。即使杂质含量极少，也不要蒸干，以免蒸馏瓶破裂及发生其它意外事故。

蒸馏完毕，先应灭火，然后停止通水，拆下仪器。拆除仪器的顺序和装配的顺序相反，先取下接受器，然后拆下接液管、冷凝管、蒸馏头和蒸馏瓶等。

液体的沸程常可代表它的纯度。纯粹的液体沸程一般不超过1—2℃，对于合成实验的产品，因大部分是从混合物中采用蒸馏法提纯，由于蒸馏方法的分离能力有限，故在普通有机化

学实验中收集的沸程较宽。

蒸馏及沸点的测定

[实验]

(1) 工业乙醇的蒸馏

按图3.5装置仪器。

在125mL蒸馏瓶中，放置80mL浅黄色混浊的工业乙醇[1]。加料时用玻璃漏斗或沿着面对蒸馏瓶支管口的瓶颈壁将蒸馏液体小心倒入，注意勿使液体从支管流出。加入2—3粒沸石，塞好带有温度计的塞子，通入冷凝水[2]，然后用水浴加热。开始时火焰可稍大些，并注意观察蒸馏瓶中的现象和温度计读数的变化。当瓶内液体开始沸腾时，蒸气前沿逐渐上升，待到达温度计时，温度计读数急剧上升。这时应适当调小火焰，使温度略为下降，让水银球上的液滴和蒸气达到平衡，然后再稍为加大火焰进行蒸馏。调节火焰，控制流出的液滴，以每秒钟1—2滴为宜。当温度计读数上升至77℃时，换一个已称量过的干燥的锥形瓶作接受器[3]。收集77—79℃的馏分。当瓶内只剩下少量（约0.5—1mL）液体时，若维持原来的加热速度，温度计的读数会突然下降，即可停止蒸馏。不应将瓶内液体完全蒸干。称量所收集馏分的质量或量其体积，并计算回收率。

(2) 微量法测定沸点

按2.2.2中，微量法测定沸点的操作步骤，测定95%乙醇的沸点。记录测得的数据，并与常量法作比较。

95%乙醇的沸点为78.2℃。

本实验约需4h。

[注释]

(1) 95%乙醇为一共沸混合物，而非纯粹物质，它具有一定的沸点和组成，不能借普通蒸馏法进行分离。

(2) 冷却水的流速以能保证蒸气充分冷凝为宜。通常只需保持缓缓的水流即可。

(3) 蒸馏有机溶剂均应用小口接受器，如锥形瓶等。

[思考题]

(1) 什么叫沸点？液体的沸点和大气压有什么关系？文献上记载的某物质的沸点温度是否即为你们那里的沸点温度？

(2) 蒸馏时为什么蒸馏瓶所盛液体的量不应超过容积的2/3也不应少于1/3？

(3) 蒸馏时加入沸石的作用是什么？如果蒸馏前忘加沸石，能否立即将沸石加至将近沸腾的液体中？当重新进行蒸馏时，用过的沸石能否继续使用？

(4) 为什么蒸馏时最好控制馏出液的速度为1—2滴/s为宜？

(5) 如果液体具有恒定的沸点，那么能否认为它是单纯物质？

（复核：涂思龙）

3.3 水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏是分离和纯化有机物的常用方法之一，尤其是在反应产物中有大量树脂状杂质的情况下，效果较一般蒸馏或重结晶为好。使用这种方法时，被提纯物质应该具备下列条件：

不溶（或几乎不溶）于水，在沸腾下长时间与水共存而不起化学变化，在100℃左右时必须具有一定的蒸气压（一般不小于1.33kPa）。

3.3.1 基本原理

当与水不相混溶的物质与水一起存在时，整个体系的蒸气压力，根据道尔顿(Dalton)分压定律，应为各组分蒸气压之和，即：

$$p=p_A+p_B$$

其中p代表总的蒸气压，p_A为水的蒸气压，p_B为与水不相混溶物质的蒸气压。当混合物中各组分蒸气压总和等于外界大气压时，这时的温度即为它们的沸点。此沸点必定较任一个组分的沸点都低。因此，在常压下应用水蒸气蒸馏，就能在低于100℃的情况下将高沸点组分与水一起蒸出来。此法特别适用于分离那些在其沸点附近易分解的物质；也适用于从不挥发物质或不需要的树脂状物质中分离出所需的组分。蒸馏时混合物的沸点保持不变。直至其中一组分几乎完全移去（因总的蒸气压与混合物中二者间的相对量无关），温度才上升至留在瓶中液体的沸点。我们知道，混合物蒸气中各个气体分压(p_A，p_B)之比等于它们的物质的量之比(n_A，n_B表示此两物质在一定容积的气相中的物质的量)。即：

$$n_A/n_B=p_A/p_B$$

而$n_A=m_A/M_A$；$n_B=m_B/M_B$。其中m_A、m_B为各物质在一定容积中蒸气的质量。M_A、M_B为物质A和B的相对分子质量。因此：

$$m_A/m_B=\frac{M_A\cdot n_A}{M_B\cdot n_B}=\frac{M_A\cdot p_A}{M_B\cdot p_B}$$

可见，这两种物质在馏液中的相对质量（就是它们在蒸气中的相对质量）与它们的蒸气压和相对分子质量成正比。

水具有低的相对分子质量和较大的蒸气压。它们的乘积$M_A\cdot p_A$是小的。这样就有可能来分离较高相对分子质量和较低蒸气压的物质。以溴苯为例，它的沸点为135℃，且和水不相混溶。当和水一起加热至95.5℃时，水的蒸气压为86.1kPa，溴苯的蒸气压为15.2kPa，它们的总压力为0.1MPa，于是液体就开始沸腾。水和溴苯的相对分子质量分别为18和157，代入上式：

$$\frac{m_A}{m_B}=\frac{86.1\times 18}{15.2\times 157}=\frac{6.5}{10}$$

亦即蒸出6.5g水能够带出10g溴苯。溴苯在溶液中的组分占61%。上述关系式只适用于与水不相互溶的物质。而实际上很多化合物在水中或多或少有些溶解。因此这样的计算只是近似的。例如苯胺和水在98.5℃时，蒸气压分别为5.73kPa和94.8kPa。从计算得到，馏液中苯胺的含量应占23%，但实际上所得到的比例比较低，这主要是苯胺微溶于水，导致水的蒸气压降低所引起。

从以上例子可以看出，溴苯和水的蒸气压之比约近于1:6，而溴苯的相对分子质量较水大9倍。所以馏液中溴苯的含量较水多。那么是否相对分子质量越大越好呢？我们知道相对分子质量越大的物质，一般情况下其蒸气压也越低。虽然某些物质相对分子质量较水大几十倍。但它在100℃左右时的蒸气压只有0.013kPa或者更低。因而不能应用水蒸气蒸馏。利用水蒸气蒸馏来分离提纯物质时，要求此物质在100℃左右时的蒸气压至少在1.33kPa左右。如果蒸气压在0.13—0.67kPa，则其在馏液中的含量仅占1%，甚至更低。为了要使馏液中的含量增高，就

要想办法提高此物质的蒸气压，也就是说要提高温度，使蒸气的温度超过100℃，即要用过热水蒸气蒸馏。例如苯甲醛（沸点178℃），进行水蒸气蒸馏时，在97.9℃沸腾（这时 $p_A=93.8$ kPa，$p_B=7.5$kPa），馏液中苯甲醛占32.1%，假如导入133℃过热蒸汽，这时苯甲醛的蒸气压可达29.3kPa，因而只要有72kPa的水蒸气压，就可使体系沸腾。因此：

$$\frac{m_A}{m_B}=\frac{72\times 18}{29.3\times 106}=\frac{41.7}{100}$$

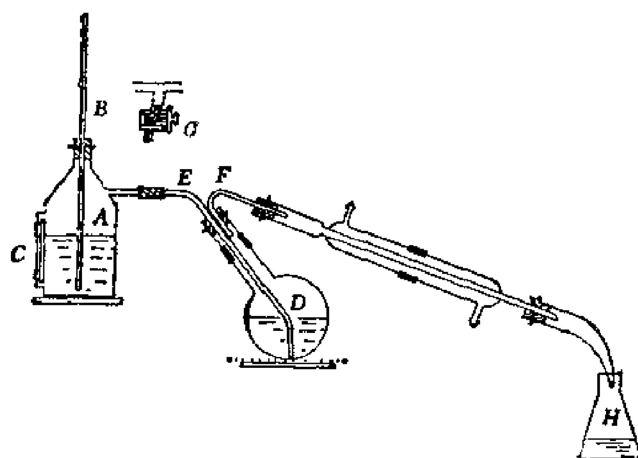
这样馏液中苯甲醛的含量就提高到70.6%。

应用过热水蒸气还具有使水蒸气冷凝少的优点，这样可以省去在盛蒸馏物的容器下加热等操作。为了防止过热蒸汽冷凝，可在盛物的瓶下以油浴保持和蒸汽相同的温度。

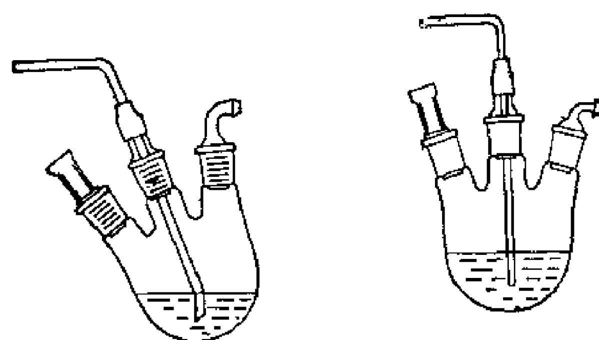
在实验操作中，过热蒸汽可应用于在100℃时具有0.13—0.67kPa 的物质。例如在分离苯酚的硝化产物中，邻硝基苯酚可用一般的水蒸气蒸馏蒸出。在蒸完邻位异构体后，如果提高蒸汽温度，也可以蒸馏出对位产物。

3.3.2 实验操作

常用水蒸气蒸馏的简单装置如图3.6所示。*A* 是水蒸气发生器，通常盛水量以其容积的3/4为



(1)



(2)

图 3.6 水蒸气蒸馏装置

宜。如果太满，沸腾时水将冲至烧瓶。安全玻管B几乎插到发生器A的底部。当容器内汽压太大时，水可沿着玻管上升，以调节内压。如果系统发生阻塞，水便会从管的上口喷出。此时应检查导管是否被阻塞。

蒸馏部分通常是用500mL以上的长颈圆底烧瓶。为了防止瓶中液体因跳溅而冲入冷凝管内，故将烧瓶的位置向发生器的方向倾斜45°。瓶内液体不宜超过其容积的1/3。蒸汽导入管E的末端应弯曲，使之垂直地正对瓶底中央并伸到接近瓶底。蒸汽导出管F（弯角约30°）孔径最好比管E大一些，一端插入双孔木塞，露出约5mm，另一端和冷凝管连接。馏液通过接液管进入接受器H。接受器外围可用冷水浴冷却。

水蒸气发生器与盛物的圆底烧瓶之间应装上一个T形管。在T形管下端连一个弹簧夹，以便及时除去冷凝下来的水滴。应尽量缩短水蒸气发生器与盛物的圆底烧瓶之间距离，以减少水气的冷凝。

进行水蒸气蒸馏时，先将溶液（混合液或混有少量水的固体）置于D中，加热水蒸气发生器，直至接近沸腾后才将弹簧夹夹紧，使水蒸气均匀地进入圆底烧瓶。为了使蒸气不致在D中冷凝而积聚过多，必要时可在D下置一石棉网，用小火加热。必须控制加热速度，使蒸汽能全部在冷凝管中冷凝下来。如果随水蒸气挥发的物质具有较高的熔点，在冷凝后易于析出固体，则应调小冷凝水的流速，使它冷凝后仍然保持液态。假如已有固体析出，并且接近阻塞时，可暂时停止冷凝水的流通，甚至需要将冷凝水暂时放去，以使物质熔融后随水流入接受器中。必须注意当冷凝管夹套中要重新通入冷却水时，要小心而缓慢，以免冷凝管因骤冷而破裂。万一冷凝管已被阻塞，应立即停止蒸馏，并设法疏通（如用玻棒将阻塞的晶体捅出或用电吹风的热风吹化结晶，也可在冷凝管夹套中灌以热水使之熔出）。

在蒸馏需要中断或蒸馏完毕后，一定要先打开螺旋夹使通大气，然后方可停止加热，否则D中的液体将会倒吸到A中。在蒸馏过程中，如发现安全管B中的水位迅速上升，则表示系统中发生了堵塞。此时应立即打开螺旋夹，然后移去热源。待排除了堵塞后再继续进行水蒸气蒸馏。

在100℃左右蒸气压较低的化合物可利用过热蒸汽来进行蒸馏。例如可在T形管G和烧瓶之间串连一段铜管(最好是螺旋形的)。铜管下用火焰加热，以提高蒸汽的温度。烧瓶再用油浴保温。也可用图3.7所示的装置来进行。其中A是为了除去蒸汽中冷凝下来的液滴，B处是用几层石棉纸裹住的硬质玻管，下面用鱼尾灯焰加热。C是温度计套管，内插温度计。烧瓶外用油浴或空气浴维持和蒸汽一样的温度。

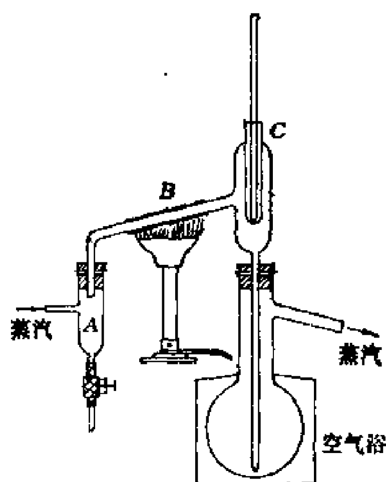


图 3.7 过热水蒸气蒸馏装置

少量物质的水蒸气蒸馏，可用克氏蒸馏瓶代替圆底烧瓶，装置如图3.8所示。有时也可直接利用进行反应的三颈瓶来代替圆底烧瓶更为方便，装置如图3.6(2)所示。

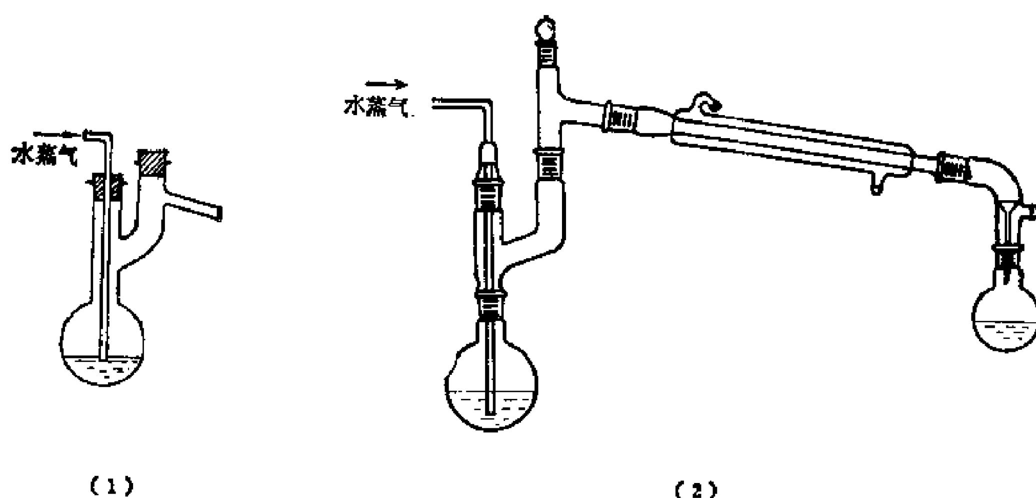


图 3.8 用克氏蒸馏瓶(头)进行少量物质的水蒸气蒸馏

3.4 减压蒸馏

减压蒸馏是分离和提纯有机化合物的一种重要方法。它特别适用于那些在常压蒸馏时未达沸点即已受热分解、氧化或聚合的物质。

3.4.1 基本原理

液体的沸点是指它的蒸气压等于外界大气压时的温度。所以液体沸腾的温度是随外界压力的降低而降低的。因而如用真空泵连接盛有液体的容器，使液体表面上的压力降低，即可降低液体的沸点。这种在较低压力下进行蒸馏的操作称为减压蒸馏。

减压蒸馏时物质的沸点与压力有关，见前面的温度与蒸气压关系图（图3.4）。有时在文献中查不到与减压蒸馏选择的压力相应的沸点，则可根据下面的一个经验曲线（图3.9），找出该

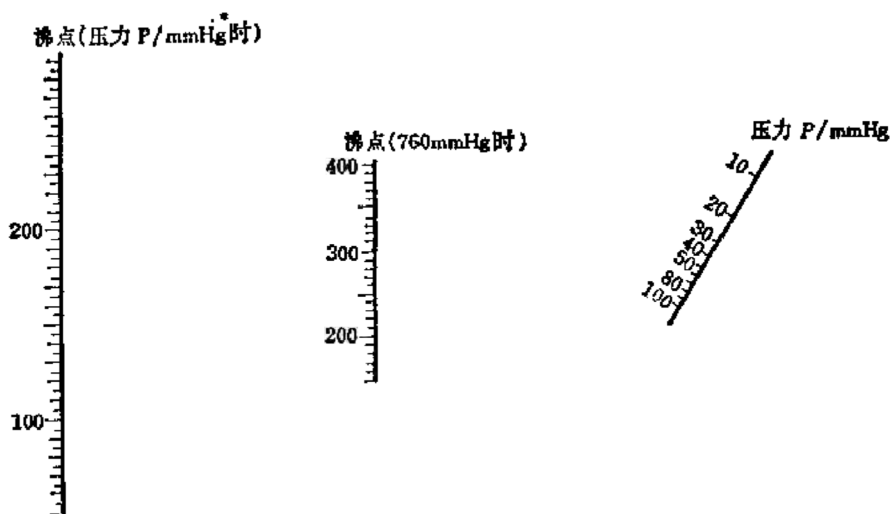


图 3.9 液体在常压下的沸点与减压下的沸点的近似关系图

* 按国家标准，压力的单位应为Pa，1mmHg=0.133kPa。

物质在此压力下的沸点（近似值），如二乙基丙二酸二乙酯常压下沸点为218—220℃，欲减压至2.67kPa(20mmHg)，它的沸点应为多少度？我们可以先在图3.9中间的直线上找出相当于218—220℃的点，将此点与右边直线上2.67kPa(20mmHg)处的点连成一直线，延长此直线与左边的直线相交，交点所示的温度就是2.67kPa(20mmHg)时二乙基丙二酸二乙酯的沸点，约为105—110℃。

在给定压力下的沸点还可以近似地从下列公式求出：

$$\lg p = A + \frac{B}{T}$$

p为蒸气压，T为沸点（绝对温度），A、B为常数。如以$\lg p$为纵坐标，$\frac{1}{T}$为横坐标作图，可以近似地得到一直线。因此可从两组已知的压力和温度算出A和B的数值。再将所选择的压力代入上式算出液体的沸点。

表3.1列出了一些有机化合物在常压与不同压力下的沸点。从中可以看出，当压力降低到2.67kPa(20mmHg)时，大多数有机物的沸点比常压0.1MPa(760mmHg)的沸点低100—120℃左右；当减压蒸馏在1.33—3.33kPa(10—25mmHg)之间进行时，大体上压力每相差0.133kPa(1mmHg)，沸点约相差1℃。当要进行减压蒸馏时，预先粗略地估计出相应的沸点，对具体操作和选择合适的温度计与热浴都有一定的参考价值。

表3.1 某些有机化合物在常压和不同压力下的沸点(℃)

化合物 / 压力/mmHg*	水	氯苯	苯甲醛	水杨酸乙酯	甘油	蒽
760	100	132	179	234	290	354
50	38	54	95	139	204	225
30	30	43	84	127	192	207
25	26	39	79	124	188	201
20	22	34.5	75	119	182	194
15	17.5	29	69	113	175	186
10	11	22	62	105	167	175
5	1	10	50	95	156	159

* 1mmHg = 0.133kPa。

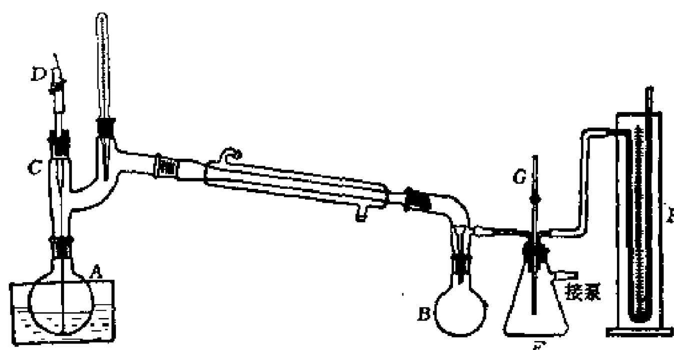
3.4.2 实验操作

1．减压蒸馏的装置

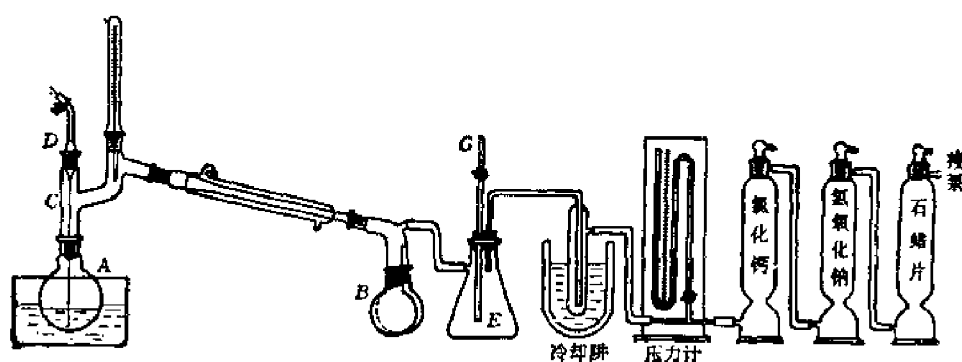
图3.10(1)、(2)是常用的减压蒸馏系统。整个系统可分为蒸馏、抽气（减压）以及在它们之间的保护和测压装置三部分组成。

（1）蒸馏部分 A是减压蒸馏瓶[又称克氏(Claisen)蒸馏瓶，在磨口仪器中用克氏蒸馏头配圆底烧瓶代替]，有两个颈，其目的是为了避免减压蒸馏时瓶内液体由于沸腾而冲入冷凝

管中。瓶的一颈中插入温度计；另一颈中插入一根毛细管① C。其长度恰好使其下端距瓶底1—2mm。毛细管上端连有一段带螺旋夹D的橡皮管。螺旋夹用以调节进入空气的量，使有极少量的空气进入液体，呈微小气泡冒出，作为液体沸腾的气化中心，使蒸馏平稳进行。接受器可用蒸馏瓶或抽滤瓶充任，但切不可用平底烧瓶或锥形瓶。蒸馏时若要收集不同的馏分而又不中断蒸馏，则可用两尾或多尾接液管（图3.11），多尾接液管的几个分支管用橡皮塞和作为接受器的圆底烧瓶（或厚壁试管）连接起来。转动多尾接液管，就可使不同的馏分进入指定的接受器中。



（1）



（2）

图 3.10 减压蒸馏装置

根据蒸出液体的沸点不同，选用合适的热浴和冷凝管。如果蒸馏的液体量不多而且沸点甚高，或是低熔点的固体，也可不用冷凝管，而将克氏瓶的支管通过接液管直接插入接受瓶的球形部分中（图3.12）。蒸馏沸点较高的物质时，最好用石棉绳或石棉布包裹蒸馏瓶的两颈，以减少散热。控制热浴的温度，使它比液体的沸点高20—30℃左右。

① 毛细管的制法有二：可选取长度较克氏蒸馏瓶高度略长的厚壁毛细管，在其一端用火焰加热软化后抽细，拉细的程度视需要的毛细管孔而定；另法可用一玻璃管，先将其一端用火焰加热软化后拉成直径约2mm左右的毛细管，再用小火将毛细管烧软，迅速地向两面拉伸，使成细发状，截下所需的长度即可。检查毛细管是否合适，可用小试管盛少许丙酮或乙醚，将毛细管插入其中，吹入空气，若毛细管口连续冒出微小的气泡即为合适。

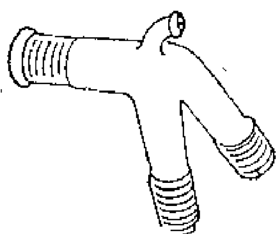


图 3.11 多尾接液管

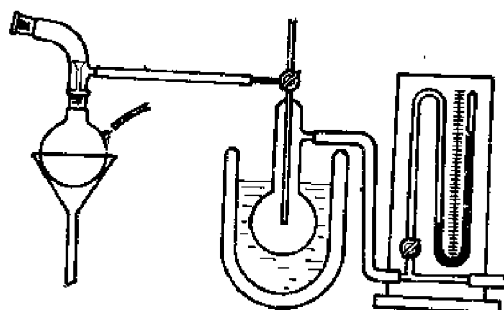


图 3.12 不用冷凝管的减压蒸馏装置

（2）抽气部分　实验室通常用水泵或油泵进行减压。

水泵：系用玻璃或金属制成（图3.13），其效能与其构造、水压及水温有关。水泵所能达到的最低压力为当时室温下的水蒸气压。例如在水温为6—8℃时，水蒸气压为0.93—1.07kPa；在夏天，若水温为30℃，则水蒸气压为4.2kPa左右。不同温度下水的蒸气压见附表Ⅴ。

现在有一种水循环泵代替简单的水泵，它还可提供冷凝水，这对用水不易保证的实验室更为方便、实用。

油泵：油泵的效能决定于油泵的机械结构以及真空泵油的好坏（油的蒸气压必须很低）。好的油泵能抽至真空度为13.3Pa，油泵结构较精密，工作条件要求较严。蒸馏时，如果有挥发性的有机溶剂、水或酸的蒸气，都会损坏油泵。因为挥发性的有机溶剂蒸气被油吸收后，就会增加油的蒸气压，影响真空效能。而酸性蒸气会腐蚀油泵的机件。水蒸气凝结后与油形成浓稠的乳浊液，破坏了油泵的正常工作，因此使用时必须十分注意油泵的保护。一般使用油泵时，系统的压力常控制在0.67—1.33kPa之间，因为在沸腾液体表面上要获得0.67kPa以下的压力比较困难。这是由于蒸气从瓶内的蒸发面逸出而经过瓶颈和支管（内径为4—5mm）时，需要有0.13—1.07kPa的压力差，如果要获得较低的压力，可选用短颈和支管粗的克氏蒸馏瓶。

（3）保护及测压装置部分　当用油泵进行减压时，为了防止易挥发的有机溶剂、酸性物质和水气进入油泵，必须在馏液接受器与油泵之间顺次安装冷却阱和几种吸收塔，以免污染油泵用油，腐蚀机件致使真空度降低。冷却阱的构造如图3.14所示，将它置于盛有冷却剂的广口保温瓶中，冷却剂的选择随需要而定，例如可用冰-水、冰-盐、干冰与丙酮等。后者能使温度降至－78℃。若用铝箔将干冰-丙酮的敞口部分包住，能使用较长时间，十分方便。吸收塔（又称干燥塔）（图3.15），通常设二个，前一个装无水氯化钙（或硅胶），后一个装粒状氢氧化钠。有时为了吸除烃类气体，可再加一个装石蜡片的吸收塔。

实验室通常采用水银压力计来测量减压系统的压力。图3.16(1)为开口式水银压力计，两臂汞柱高度之差，即为大气压力与系统中压力之差。因此蒸馏系统内的实际压力（真空度）应是大气压力减去这一压力差。封闭式水银压力计［图3.16(2)］，两臂液面高度之差即为蒸馏系统中的真空度。测定压力时，可将管后木座上的滑动标尺的零点调整到右臂的汞柱顶端线上，这时左臂的汞柱顶端线所指示的刻度即为系统的真空度。开口式压力计较笨重，读数方式也较麻烦，但读数比较正确。封闭式的比较轻巧，读数方便，但常常因为有残留空气以致不够准确，需用开口式来校正。使用时应避免水或其它污物进入压力计内，否则将严重影响其准确

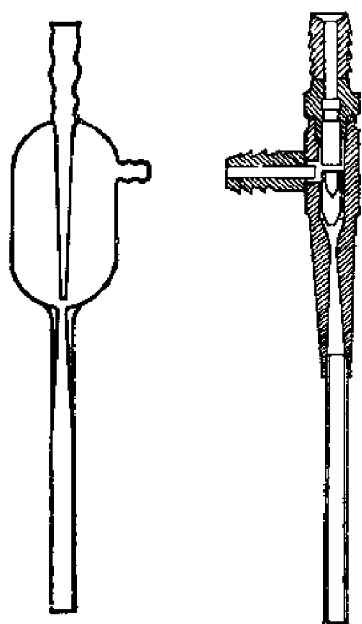


图 3.13 水泵

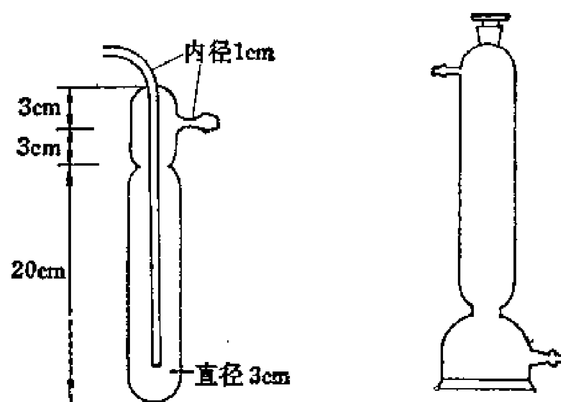
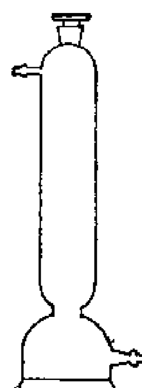


图 3.14 冷却阱


图 3.15 干燥塔

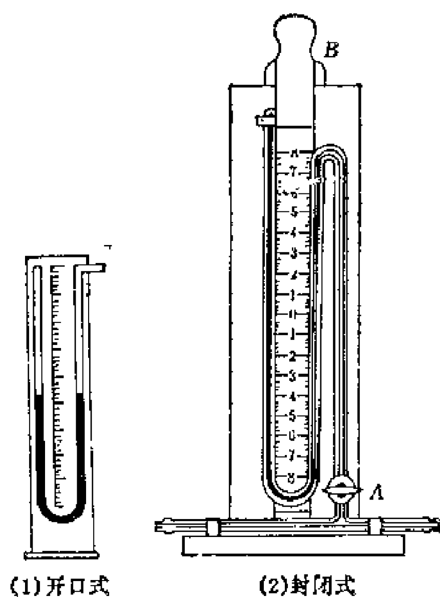
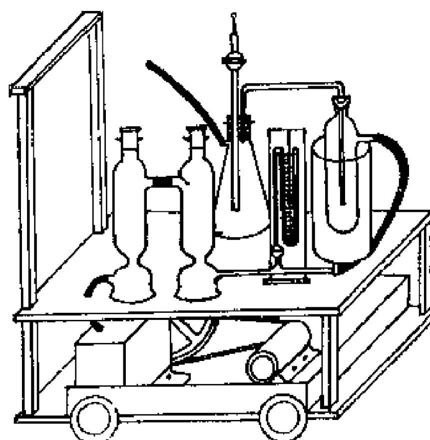


图 3.16 水银压力计


图 3.17 油泵车

度。

在泵前还应接上一个安全瓶，瓶上的两通活塞G供调节系统压力及放气之用。减压蒸馏的整个系统必须保持密封不漏气，所以选用橡皮塞的大小及钻孔都要十分合适。所有橡皮管最好

用真空橡皮管。各磨口玻塞部位都应仔细涂好真空脂。

在普通有机实验室里，可设计一小推车（如图3.17所示）来安放油泵、保护及测压设备。车中有两层，底层放置泵和马达，上层放置其它设备。这样既能缩小安装面积又便于移动。

2．减压蒸馏操作

当被蒸馏物中含有低沸点的物质时，应先进行普通蒸馏，然后用水泵减压蒸去低沸点物质，最后再用油泵减压蒸馏。

在克氏蒸馏瓶中，放置待蒸馏的液体（不超过容积的$\frac{1}{2}$）。按图3.10装好仪器，旋紧毛细管上的螺旋夹D，打开安全瓶上的二通活塞G，然后开泵抽气（如用水泵，这时应开至最大流量）。逐渐关闭G，从压力计F上观察系统所能达到的真空度。如果是因为漏气（而不是因水泵、油泵本身效率的限制）而不能达到所需的真空度，可检查各部分塞子和橡皮管的连接是否紧密等。必要时可用熔融的固体石蜡密封（密封应在解除真空后才能进行）。如果超过所需的真空度，可小心地旋转活塞G，使慢慢地引进少量空气，以调节至所需的真空度。调节螺旋夹D，使液体中有连续平稳的小气泡通过（如无气泡可能因毛细管已阻塞，应予更换）。开启冷凝水，选用合适的热浴加热蒸馏。加热时，克氏瓶的圆球部位至少应有2/3侵入浴液中。在浴中放一温度计，控制浴温比待蒸馏液体的沸点约高20—30℃，使每秒钟馏出1—2滴，在整个蒸馏过程中，都要密切注意瓶颈上的温度计和压力的读数。经常注意蒸馏情况和记录压力、沸点等数据。纯物质的沸点范围一般不超过1—2℃，假如起始蒸出的馏液比要收集物质的沸点低，则在蒸至接近预期的温度时需要调换接受器。此时先移去热源，取下热浴，待稍冷后，渐渐打开二通活塞G，使系统与大气相通（注意：一定要慢慢地旋开活塞，使压力计中的汞柱缓缓地恢复原状。否则，汞柱急速上升，有冲破压力计的危险。为此，可将G的上端拉成毛细管，即可避免）。然后松开毛细管上的螺旋夹D（这样可防止液体吸入毛细管）。切断油泵电源，卸下接受瓶，装上另一洁净的接受瓶，再重复前述操作：开泵抽气，调节毛细管空气流量，加热蒸馏，收集所需产物。显然，如有多尾接液管（图3.11），则只要转动其位置即可收集不同馏分，就可免去这些繁杂的操作。

要特别注意真空泵的转动方向。如果真空泵接线位置搞错，会使泵反向转动，导致水银冲出压力计，污染实验室。

蒸馏完毕时，和蒸馏过程中需要中断时（例如调换毛细管、接受瓶）一样，灭去火源，撤去热浴，待稍冷后缓缓解除真空，使系统内外压力平衡后，方可关闭油泵。否则，由于系统中的压力较低，油泵中的油就有吸入干燥塔的可能。

减压蒸馏

［实验］

1．乙酰乙酸乙酯的蒸馏

市售的乙酰乙酸乙酯中常含有少量的乙酸乙酯、乙酸和水，由于乙酰乙酸乙酯在常压蒸馏时容易分解产生去水乙酸，故必须通过减压蒸馏进行提纯。

在50mL蒸馏瓶中，加入20mL乙酰乙酸乙酯，按减压蒸馏装置图3.12装好仪器，通过减压蒸馏进行纯化。

2. 苯甲醛、呋喃甲醛或苯胺的蒸馏

用蒸馏乙酰乙酸乙酯同样的方法，通过减压蒸馏提纯苯甲醛、呋喃甲醛或苯胺。减压蒸馏苯甲醛时，要避免被空气中的氧所氧化。

在蒸馏之前，应先从手册上查出它们在不同压力下的沸点，供减压蒸馏时参考。

[思考题]

（1）具有什么性质的化合物需用减压蒸馏进行提纯？

（2）使用水泵减压蒸馏时，应采取什么预防措施？

（3）进行减压蒸馏时，为什么必须用油浴加热？为什么必须先抽真空后加热？

（4）使用油泵减压时，要有哪些吸收和保护装置？其作用是什么？

（5）当减压蒸完所要的化合物后，应如何停止减压蒸馏？为什么？

（复核：涂思龙）

3.5 简单分馏

应用分馏柱将几种沸点相近的混合物进行分离的方法称为分馏，它在化学工业和实验室中被广泛应用。现在最精密的分馏设备已能将沸点相差仅1—2℃的混合物分开，利用蒸馏或分馏来分离混合物的原理是一样的，实际上分馏就是多次的蒸馏。

3.5.1 基本原理

如果将几种具有不同沸点而又可以完全互溶的液体混合物加热，当其总蒸气压等于外界压力时，就开始沸腾汽化，蒸气中易挥发液体的成分较在原混合液中为多。这可从下面的分析中看出。为了简化，我们仅讨论混合物是二组分理想溶液的情况，所谓理想溶液即是指在这种溶液中，相同分子间的相互作用与不同分子间的相互作用是一样的。也就是各组分在混合时无热效应产生，体积没有改变。只有理想溶液才遵守拉乌尔定律。这时，溶液中每一组分的蒸气压等于此纯物质的蒸气压和它在溶液中的摩尔分数的乘积。亦即：

$$p_A = p_A^\circ x_A \qquad p_B = p_B^\circ x_B$$

p_A、p_B分别为溶液中 A 和B组分的分压。p_A°、p_B° 分别为纯A和纯B的蒸气压，x_A 和 x_B 分别为A和B在溶液中的摩尔分数。

溶液的总蒸气压：$p = p_A + p_B$

根据道尔顿分压定律，气相中每一组分的蒸气压和它的摩尔分数成正比。因此在气相中各组分蒸气的成分为：

$$x_A^{气} = \frac{p_A}{p_A + p_B} \qquad x_B^{气} = \frac{p_B}{p_A + p_B}$$

由上式推知，组分B在气相和溶液中的相对浓度为：

$$\frac{x_B^{气}}{x_B} = \frac{p_B}{p_A + p_B} \cdot \frac{p_B^\circ}{p_B} = \frac{1}{x_B + \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} x_A}$$

因为在溶液中$x_A + x_B = 1$，所以若$p_A^\circ = p_B^\circ$，则$x_B^{气}/x_B = 1$，表明这时液相的成分和气相的成分完全相同，这样的A和B就不能用蒸馏（或分馏）来分离。如果$p_B^\circ > p_A^\circ$，则$x_B^{气}/x_B > 1$，表明沸点较低的B在气相中的浓度较在液相中为大（在$p_B^\circ < p_A^\circ$时，也可作类似的讨论）。在将此

蒸气冷凝后得到的液体中，B的组分比在原来的液体中多（这种气体冷凝的过程就相当于蒸馏的过程）。如果将所得的液体再进行汽化，在它的蒸气经冷凝后的液体中，易挥发的组分又将增加。如此多次重复，最终就能将这两个组分分开（凡形成共沸点混合物者不在此例）。分馏就是利用分馏柱来实现这一“多次重复”的蒸馏过程。分馏柱主要是一根长而垂直、柱身有一定形状的空管，或者在管中填以特制的填料。总的目的是要增大液相和气相接触的面积，提高分离效率。当沸腾着的混合物进入分馏柱（工业上称为精馏塔）时，因为沸点较高的组分易被冷凝，所以冷凝液中就含有较多较高沸点的物质，而蒸气中低沸点的成分就相对地增多。冷凝液向下流动时又与上升的蒸气接触，二者之间进行热量交换，亦即上升的蒸气中高沸点的物质被冷凝下来，低沸点的物质仍呈蒸气上升；而在冷凝液中低沸点的物质则受热气化，高沸点的仍呈液态。如此经多次的液相与气相的热交换，使得低沸点的物质不断上升，最后被蒸馏出来，高沸点的物质则不断流回加热的容器中，从而将沸点不同的物质分离。所以在分馏时，柱内不同高度的各段，其组分是不同的。相距越远，组分的差别就越大，也就是说，在柱的动态平衡情况下，沿着分馏柱存在着组分梯度。

了解分馏原理最好是应用恒压下的沸点-组成曲线图（称为相图，表示这两组分体系中相的变化情况）。通常它是用实验测定在各温度时气液平衡状况下的气相和液相的组成，然后以横坐标表示组成，纵坐标表示温度而作出的（如果是理想溶液，则可直接由计算作出）。图3.18即是大气压下的苯-甲苯溶液的沸点-组成图，从图中可以看出，由苯20%和甲苯80%组成的液体(L_1)在102℃时沸腾，和此液相平衡的蒸气(V_1)组成约为苯40%和甲苯60%。若将此组成的蒸气冷凝成同组成的液体(L_2)，则与此溶液成平衡的蒸气(V_2)组成约为苯60%和甲苯40%。显然如此继续重复，即可获得接近纯苯的气相。

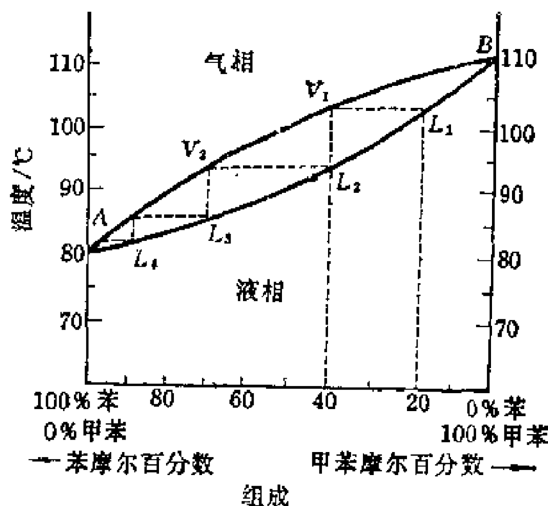


图 3.18　苯-甲苯体系的沸点-组成曲线图

在分馏过程中，有时可能得到与单纯化合物相似的混合物。它也具有固定的沸点和固定的组成。其气相和液相的组成也完全相同，因此不能用分馏法进一步分离。这种混合物称为共沸混合物（或恒沸混合物）。它的沸点（高于或低于其中的每一组分）称为共沸点（或恒沸点）。图3.19和图3.20分别是具有最低和最高共沸点混合物的沸点-组成曲线图。共沸混合物虽不能用分馏来进行分离，但它不是化合物，它的组成和沸点要随压力而改变，用其它方法破坏共沸

图 3.19 具有最低共沸点混合物的沸点-组成曲线图

图 3.20 具有最高共沸点混合物的沸点-组成曲线图

表 3.2 几种常见的共沸混合物

	组 成 (沸点/℃)	共沸混合物	
		沸点/℃	各组分含量
二元共沸混合物	水(100) 乙醇(78.5)	78.2	4.4 95.6
	水(100) 苯(80.1)	69.4	8.9 91.1
	乙醇(78.5) 苯(80.1)	67.8	32.4 67.6
	水(100) 氯化氢(−83.7)	108.6	79.8 20.2
	丙酮(56.2) 氯仿(61.2)	64.7	20.0 80.0
三元共沸混合物	水(100) 乙醇(78.5) 苯(80.1)	64.6	7.4 18.5 74.1
	水(100) 丁醇(117.7) 乙酸丁酯(126.5)	90.7	29.0 8.0 63.0

图 3.21 简单分馏柱

组分后再蒸馏可以得到纯粹的组分。

3.5.2 简单分馏

1. 简单分馏柱

分馏柱的种类较多。普通有机化学实验中常用的有填充式分馏柱和刺形分馏柱[又称韦氏(Vigreux)分馏柱](见图3.21)。填充式分馏柱是在柱内填上各种惰性材料，以增加表面积。

填料包括玻璃珠、璃璃管、陶瓷或螺旋形、马鞍形、网状等各种形状的金属片或金属丝。它效率较高，适合于分离一些沸点差距较小的化合物。韦氏分馏柱结构简单，且较填充式粘附的液体少，缺点是较同样长度的填充柱分馏效率低，适合于分离少量且沸点差距较大的液体。若欲分离沸点相距很近的液体化合物，则必须使用精密分馏装置。

在分馏过程中，无论用哪一种柱，都应防止回流液体在柱内聚集，否则会减少液体和上升蒸气的接触，或者上升蒸气把液体冲入冷凝管中造成"液泛"，达不到分馏的目的。为了避免这种情况，通常在分馏柱外包扎石棉绳、石棉布等绝缘物以保持柱内温度，提高分馏效率。

2．简单分馏装置

实验室中简单的分馏装置包括热源、蒸馏器、分馏柱、冷凝管和接受器五个部分组成（如图3.22)。安装操作与蒸馏类似，自下而上，先夹住蒸馏瓶，再装上韦氏分馏柱和蒸馏头。调节夹子使分馏柱垂直，装上冷凝管并在指定的位置夹好夹子，夹子一般不宜夹得太紧，以免应力过大造成仪器破损。连接接液管并用橡皮筋固定，再将接受瓶与接液管用橡皮筋固定，但切勿不可使橡皮筋支持太重的负荷。如接受瓶较大或分馏过程中需接受较多的蒸出液，则最好在接受瓶底垫上用铁圈支持的石棉网，以免发生意外。

3．简单分馏操作

简单分馏操作和蒸馏大致相同，仪器装置如图3.22将待分馏的混合物放入圆底烧瓶中，加入沸石。柱的外围可用石棉绳包住，这样可减少柱内热量的散发，减少风和室温的影响。选用合适的热浴加热，液体沸腾后要注意调节浴温，使蒸气慢慢升入分馏柱，约10—15 min后蒸气到达柱顶（可用手摸柱壁，如若烫手表示蒸气已达该处）。在有馏出液滴出后，调节浴温使得蒸出液体的速度控制在每2—3 s 1滴，这样可以得到比较好的分馏效果，待低沸点组分蒸完后，再渐渐升高温度。当第二个组分蒸出时会产生沸点的迅速上升。上述情况是假定分馏体系有可能将混合物的组分进行严格的分馏。如果不是这种情况，一般则有相当大的中间馏分（除非沸点相差很大）。

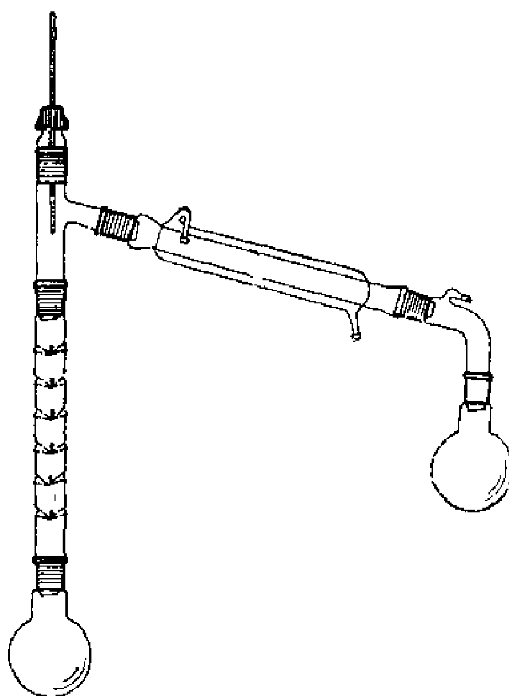


图 3.22 简单分馏装置图

要很好地进行分馏必须注意下列几点：
(a)分馏一定要缓慢进行，要控制好恒定的蒸馏速度；(b)要使有相当量的液体自柱流回烧瓶中，即要选择合适的回流比；(c)必须尽量减少分馏柱的热量散失和波动。

分　馏

[实验]

甲醇和水的分馏

在100mL圆底烧瓶中，加入25mL甲醇和25mL水的混合物，加入几粒沸石，按图3.22装好

分馏装置。用水浴慢慢加热，开始沸腾后，蒸气慢慢进入分馏柱中，此时要仔细控制加热温度，使温度慢慢上升，以保持分馏柱中有一个均匀的温度梯度。当冷凝管中有蒸馏液流出时，迅速记录温度计所示的温度。控制加热速度，使馏出液慢慢地均匀地以每分钟2mL（约60滴）的速度流出。当柱顶温度维持在65℃时，约收集10mL馏出液（*A*）。随着温度上升，分别收集65—70℃(*B*)；70—80℃(*C*)；80—90℃(*D*)；90—95℃(*E*)的馏分。瓶内所剩为残留液。90—95℃的馏分很少，需要隔石棉网直接进行加热。将不同馏分分别量出体积，以馏出液体积为横坐标，温度为纵坐标，绘制分馏曲线，如图3.23所示。

本实验约需4h。

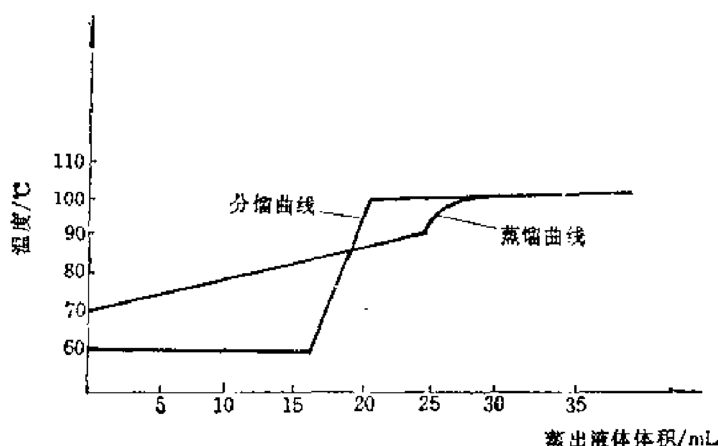


图 3.23 甲醇-水混合物(1:1)的蒸馏和分馏曲线

[思考题]

（1）若加热太快，馏出液每秒钟的滴数超过要求量，用分馏法分离两种液体的能力会显著下降，为什么？

（2）用分馏法提纯液体时，为了取得较好的分离效果，为什么分馏柱必须保持回流液？

（3）在分离两种沸点相近的液体时，为什么装有填料的分馏柱比不装填料的效率高？

（4）什么是共沸混合物？为什么不能用分馏法分离共沸混合物？

（5）在分馏时通常用水浴或油浴加热，它比直接火加热有什么优点？

（6）根据甲醇-水混合物的蒸馏和分馏曲线，哪一种方法分离混合物各组分的效率较高？

（复核：涂思龙）

3.6 升　　华

升华是纯化固体有机化合物的一个方法，它所需的温度一般较蒸馏时低，但是只有在其熔点温度以下具有相当高（高于2.67kPa）蒸气压的固态物质，才可用升华来提纯。利用升华可除去不挥发性杂质，或分离不同挥发度的固体混合物。升华常可得到较高纯度的产物，但操作时间长，损失也较大，在实验室里只用于较少量（1—2g）物质的纯化。

3.6.1 基本原理

严格说来，升华是指物质自固态不经过液态直接转变成蒸气的现象。然而对有机化合物的

提纯来说，重要的却是使物质蒸气不经过液态而直接转变成固态，因为这样能得到高纯度的物质。因此，在有机化学实验操作中，不管物质蒸气是由固态直接气化，还是由液态蒸发而产生的，只要是物质从蒸气不经过液态而直接转变成固态的过程也都称之为升华。一般说来，对称性较高的固态物质，具有较高的熔点。且在熔点温度以下具有较高的蒸气压，易于用升华来提纯。

为了了解和控制升华的条件，就必须研究固、液、气三相平衡（图3.24）。图中ST表示固相与气相平衡时固体的蒸气压曲线，TW是液相与气相平衡时液体的蒸气压曲线，两曲线在T处相交，此点即为三相点。在此点，固、液、气三相可同时并存，TV曲线表示固、液两相平衡时的温度和压力。它指出了压力对熔点的影响并不太大。这一曲线和其它两曲线在T处相交。

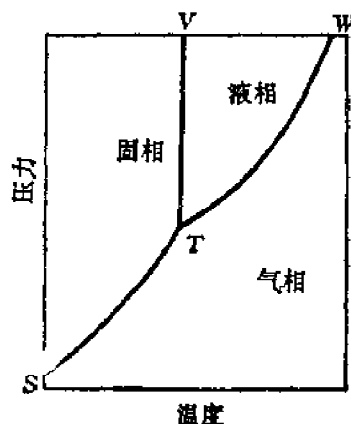


图 3.24　物质三相平衡图

一个物质的正常熔点是固、液两相在大气压下平衡时的温度。在三相点时的压力是固、液、气三相的平衡蒸气压，所以三相点时的温度和正常的熔点有些差别。然而，这种差别非常小，通常只有几分之一度。因此在一定压力范围内，TV曲线偏离垂直方向很小。

在三相点以下，物质只有固、气两相。若降低温度，蒸气就不经过液态而直接变成固态；若升高温度，固态也不经过液态而直接变成蒸气。因此一般的升华操作皆应在三相点温度以下进行。若某物质在三相点温度以下的蒸气压很高，因而气化速率很大，就可以容易地从固态直接变为蒸气，且此物质蒸气压随温度降低而下降非常显著，稍降低温度即能由蒸气直接转变成固态，则此物质可容易地在常压下用升华方法来提纯。例如六氯乙烷（三相点温度 186℃，压力104kPa）在185℃时蒸气压已达0.1MPa，因而在低于186℃时就可完全由固相直接挥发成蒸气，中间不经过液态阶段。樟脑（三相点温度179℃，压力49.3kPa）在160℃时蒸气压为29.1kPa，即未达熔点前，已有相当高的蒸气压，只要缓缓加热，使温度维持在179℃以下，它就可不经熔化而直接蒸发，蒸气遇到冷的表面就凝结成为固体，这样蒸气压可始终维持在49.3kPa以下，直至挥发完毕。

像樟脑这样的固体物质，它的三相点平衡蒸气压低于0.1MPa，如果加热很快，使蒸气压超过了三相点平衡的蒸气压，这时固体就会熔化成为液体。如继续加热至蒸气压到0.1MPa时，液体就开始沸腾。

有些物质在三相点时的平衡蒸气压比较低（为了方便，可以认为三相点时的温度及平衡蒸气压与熔点的温度及蒸气压相差不多），例如苯甲酸熔点122℃，蒸气压为0.8kPa；萘熔点80℃，蒸气压为0.93kPa。这时如果也用上述升华樟脑的办法，就不能得到满意产率的升华产物。例如萘加热到80℃时要熔化，而其相应的蒸气压很低，当蒸气压达到0.1MPa时（218℃）开始沸腾。若要使大量萘全部转变成为气态，就必须保持它在218℃左右，但这时萘的蒸气冷却后要转变为液态。除非达到三相点（此时的蒸气压为0.93kPa）时，才转变为固态。在三相点温度时，萘的蒸气压很低（萘的分压：空气分压=7:753），因此升华的收率很低。为了提高

升华的收率，对于萘及其它类似情况的化合物，除可在减压下进行升华外，也可以采用一个简单有效的方法：将化合物加热至熔点以上，使具有较高的蒸气压，同时通入空气或惰性气体带出蒸气，促使蒸发速度增快；并可降低被纯化物质的分压，使蒸气不经过液化阶段而直接凝成为固体。

3.6.2 实验操作

1. 常压升华

最简单的常压升华装置如图3.25（1）所示。在蒸发皿中放置粗产物，上面覆盖一张刺有许多小孔的滤纸（最好在蒸发皿的边缘上先放置大小合适的用石棉纸做成的窄圈，用以支持此滤纸）。然后将大小合适的玻璃漏斗倒盖在上面，漏斗的颈部塞有玻璃毛或脱脂棉花团，以减少蒸气逃逸。在石棉网上渐渐加热蒸发皿（最好能用砂浴或其它热浴），小心调节火焰，控制浴温低于被升华物质的熔点，使其慢慢升华。蒸气通过滤纸小孔上升，冷却后凝结在滤纸上或漏斗壁上。必要时外壁可用湿布冷却。

在空气或惰性气体流中进行升华的装置见图3.25（2），在锥形瓶上配有二孔塞，一孔插入玻管以导入空气或惰性气体；另一孔插入接液管，接液管的另一端伸入圆底烧瓶中，烧瓶口塞一些棉花或玻璃毛。当物质开始升华时，通入空气或惰性气体，带出的升华物质，遇到冷水冷却的烧瓶壁就凝结在壁上。

2. 减压升华

减压升华装置如图3.25（3）所示，将固体物质放在吸滤管中，然后将装有“冷凝指”的橡皮塞紧密塞住管口，利用水泵或油泵减压，接通冷凝水流，将吸滤管浸在水浴或油浴中加热，使之升华。

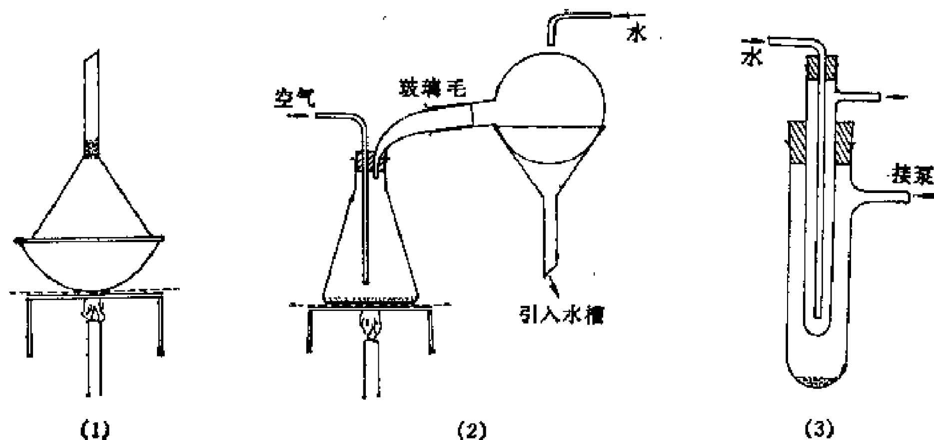


图 3.25 几种升华装置

3.7 干燥和干燥剂的使用

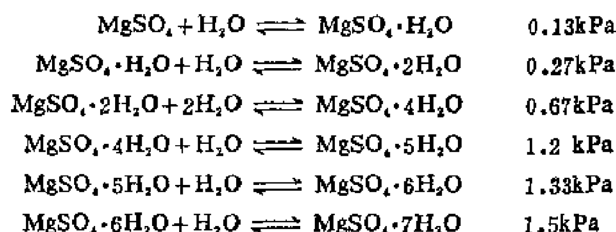
有机化合物在进行波谱分析或定性、定量化学分析之前以及固体有机物在测定熔点前，都必须使它完全干燥，否则将会影响结果的准确性。液体有机物在蒸馏前通常要先行干燥以除去水分，这样可以使液体沸点以前的馏分（前馏分）大大减少；有时也是为了破坏某些液体有机物与水生成的共沸混合物。另外，很多有机化学反应需要在“绝对”无水条件下进行，不但所

用的原料及溶剂要干燥，而且还要防止空气中的潮气侵入反应容器。因此在有机化学实验中，试剂和产品的干燥具有十分重要的意义。

3.7.1 基本原理

干燥方法大致可分为物理法和化学法两种。物理法有吸附、分馏、利用共沸蒸馏将水分带走等方法。近年来还常用离子交换树脂和分子筛等来进行脱水干燥。离子交换树脂是一种不溶于水、酸、碱和有机物的高分子聚合物。如苯磺酸钾型阳离子交换树脂是由苯乙烯和二乙烯基苯共聚后经磺化、中和等处理的细圆珠状粒子，内有很多空隙，可以吸附水分子。如果将其加热至150℃以上，被吸附的水分子又将释出，分子筛是多水硅铝酸盐的晶体，晶体内部有许多孔径大小均一的孔道和占本身体积一半左右的许多孔穴，它允许小的分子"躲"进去。从而达到将不同大小的分子"筛分"的目的。例如4A型分子筛是一种硅铝酸钠[$NaAl(SiO_3)_2$]，微孔的表观直径约为4.2Å，能吸附直径4Å的分子。5A型的是硅铝酸钙钠[$Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot Al^2(SiO_3)_3$]，微孔表观直径为5Å，能吸附直径为5Å的分子（水分子的直径为3Å，最小的有机分子CH_4的直径为4.9Å）。吸附水分子后的分子筛可经加热至350℃以上进行解吸后重新使用。化学法是以干燥剂来进行去水，其去水作用又可分为两类：（1）能与水可逆地结合生成水合物，如氯化钙、硫酸镁等；（2）与水发生不可逆的化学反应而生成一个新的化合物，如金属钠、五氧化二磷。目前实验室中应用最广泛的是第一类干燥剂，下面以无水硫酸镁为例讨论这类干燥剂的作用。

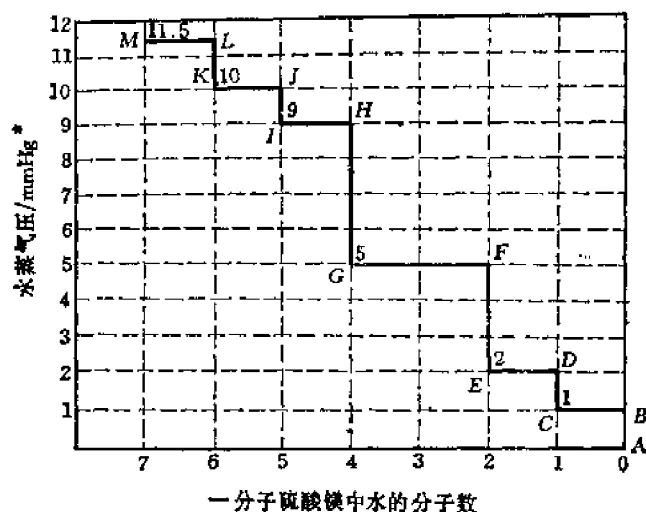
若在装有压力计的真空容器中，放置一定量的无水硫酸镁，保持室温25℃，缓缓加入水分，结果得到不同的水蒸气压力。这些结果可以用水蒸气压-组成图（图3·26）来表示。A点为起始状态，当加入水后，水蒸气压力沿AB直线上升至B点。此时开始有硫酸镁一水合物（$MgSO_4 \cdot H_2O$）生成。在此体系中如再加入水，压力沿BC可保持不变。一直到无水硫酸镁全部转变为硫酸镁一水合物为止。这种转变在C点开始形成硫酸镁的二水合物($MgSO_4 \cdot 2H_2O$)，此时存在着两种固相（$MgSO_4 \cdot H_2O$和$MgSO_4 \cdot 2H_2O$）间的平衡，压力保持恒定，直至硫酸镁的一水合物全部转变为二水合物（E点）为止，依此类推，压力上升至F，开始形成四水合物（$MgSO_4 \cdot 4H_2O$），最后至M点全部形成了七水合物（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$），如果七水合物在恒温（25℃）以下抽真空渐渐移去水分，也可获得相同的曲线。这些结果可用下面的平衡式来表示：



$$MgSO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot H_2O \quad 0.13kPa$$
$$MgSO_4 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 2H_2O \quad 0.27kPa$$
$$MgSO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 4H_2O \quad 0.67kPa$$
$$MgSO_4 \cdot 4H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 5H_2O \quad 1.2\ kPa$$
$$MgSO_4 \cdot 5H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 6H_2O \quad 1.33kPa$$
$$MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O \rightleftharpoons MgSO_4 \cdot 7H_2O \quad 1.5kPa$$

由上式可知，所谓0.13kPa的压力是指在25℃时硫酸镁一水合物和无水硫酸镁存在平衡时的压力，它与两者的相对量没有关系，当温度在50℃时，上述体系的平衡水蒸气压力就要上升。

从上面所述可以看出应用这类干燥剂的一些特点。例如用无水硫酸镁来干燥含水的有机液体时，无论加入多少量的无水硫酸镁，在25℃时所能达到最低的蒸汽压力为0.13kPa，也就是说全部除去水分是不可能的。如加入的量过多，将会使有机液体的吸附损失增多，如加入的量



* 1mmHg＝0.133kPa

图 3.26 含有不同结晶水的硫酸镁的蒸汽压图

不足，不能达到一水合物，则其蒸汽压力就要比0.13kPa高，这说明了在萃取时为什么一定要将水层尽可能分离除净，在蒸馏时为什么会有沸点前的馏分。通常这类干燥剂成为水合物需要一定的平衡时间，这就是液体有机物进行干燥时为什么要放置较久的道理。干燥剂吸收水分是可逆的，温度升高时蒸汽压亦升高。因此为了缩短生成水合物的平衡时间，干燥时常在水浴上加热，然后再在尽量低的温度放置，以提高干燥效果。这就是为什么液体有机物在进行蒸馏以前，必须将这类干燥剂滤去的原因。

3.7.2 液体有机化合物的干燥

1. 干燥剂的选择

液体有机化合物的干燥，通常是用干燥剂直接与其接触，因而所用的干燥剂必须不与该物质发生化学反应或催化作用，不溶解于该液体中。例如酸性物质不能用碱性干燥剂；而碱性物质则不能用酸性干燥剂。有的干燥剂能与某些被干燥的物质生成络合物，如氯化钙易与醇类、胺类形成络合物。因而不能用来干燥这些液体。强碱性干燥剂如氧化钙、氢氧化钠能催化某些醛类或酮类发生缩合、自动氧化等反应。也能使酯类或酰胺类发生水解反应。氢氧化钾（钠）还能显著地溶解于低级醇中。

在使用干燥剂时，还要考虑干燥剂的吸水容量和干燥效能。吸水容量是指单位重量干燥剂所吸收的水量；干燥效能是指达到平衡时液体干燥的程度。对于形成水合物的无机盐干燥剂，常用吸水后结晶水的蒸汽压来表示。例如，硫酸钠形成10个结晶水的水合物，其吸水容量达1.25。氯化钙最多能形成6个结晶水的水合物，其吸水容量为0.97。两者在25℃时水蒸气压分别为0.26kPa及0.04kPa。因此，硫酸钠的吸水量较大，但干燥效能弱；而氯化钙的吸水量较小但干燥效能强。所以在干燥含水量较多而又不易干燥的（含有亲水性基团）化合物时，常先用吸水量较大的干燥剂，除去大部分水分，然后再用干燥性能强的干燥剂干燥。通常第二类干燥剂的干燥效能较第一类为高，但吸水量较小，所以都是用第一类干燥剂干燥后，再用第二类干

燥剂除去残留的微量水分。而且只是在需要彻底干燥的情况下才使用第二类干燥剂。

此外选择干燥剂还要考虑干燥速度和价格，常用的干燥剂的性能见表3.3。

表 3.3 常用干燥剂的性能与应用范围

干燥剂	吸水作用	吸水容量	干燥效能	干燥速度	应用范围
氯化钙	形成$CaCl_2 \cdot nH_2O$ $n=1,2,4,6$	0.97 按$CaCl_2 \cdot 6H_2O$计	中等	较快，但吸水后表面为薄层液体所盖，故放置时间要长些为宜	能与醇、酚、胺、酰胺及某些醛、酮形成络合物，因而不能用来干燥这些化合物。工业品中可能含氢氧化钙和碱或氧化钙，故不能用来干燥酸类
硫酸镁	形成$MgSO_4 \cdot nH_2O$ $n=1,2,4,5,6,7$	1.05 按$MgSO_4 \cdot 7H_2O$计	较弱	较快	中性，应用范围广，可代替$CaCl_2$，并可用以干燥酯、醛、酮、腈、酰胺等不能用$CaCl_2$干燥的化合物
硫酸钠	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	1.25	弱	缓慢	中性，一般用于有机液体的初步干燥
硫酸钙	$2CaSO_4 \cdot H_2O$	0.06	强	快	中性，常与硫酸镁（钠）配合，作最后干燥之用
碳酸钾	$K_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	0.2	较弱	慢	弱碱性，用于干燥醇、酮、酯、胺及杂环等碱性化合物，不适于酸、酚及其它酸性化合物
氢氧化钾（钠）	溶于水	—	中等	快	强碱性，用于干燥胺、杂环等碱性化合物，不能用于干燥醇、酯、醛、酮、酸、酚等
金属钠	$Na+H_2O \longrightarrow NaOH+\frac{1}{2}H_2$	—	强	快	限于干燥醚、烃类中痕量水分。用时切成小块或压成钠丝
氧化钙	$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$	—	强	较快	适于干燥低级醇类
五氧化二磷	$P_2O_5+3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$	—	强	快，但吸水后表面为粘浆液覆盖，操作不便	适于干燥醚、烃、卤代烃、腈等中的痕量水分。不适用于醇、酸、胺、酮等
分子筛	物理吸附	约0.25	强	快	适用于各类有机化合物的干燥

2．干燥剂的用量

以最常用的乙醚和苯两种溶液作为例子。水在乙醚中的溶解度于室温时约为1—1.5%，如用无水氯化钙来干燥100mL含水的乙醚时，假定无水氯化钙全部转变成为六水合物，这时的吸水容量是0.97，即1g无水氯化钙大约可吸去0.97g水，因此无水氯化钙的理论用量至少要1g。但实际上则远较1g为多，这是因为萃取时，在乙醚层中的水分不可能完全分净，其中还有悬浮的微细水滴。另外达到高水合物需要的时间很长，往往不能达到它应有的吸水容量。因而干燥剂的实际用量是大大过量的。例如，100mL含水乙醚常需用7—10g无水氯化钙。水在苯中的溶解度极小（约0.05%），理论上讲只是要很小量的干燥剂。由于上面的一些原因，实际用量还是比较多的。但可少于干燥乙醚时的用量，干燥其它的液体有机物时，可从溶解度手册查出水在其中的溶解度（若不能查到水的溶解度，则可从它在水中的溶解度来推测，难溶于水者，水在它里面的溶解度也不会大），或根据它的结构（在极性有机物中水的溶解度较大，有机分子中若含有能与氧原子配位的基团时，水的溶解度亦大）来估计干燥剂的用量。一般对于含亲

水性基团的（如醇、醚、胺等）化合物，所用的干燥剂要过量多些。由于干燥剂也能吸附一部分液体，所以干燥剂的用量应控制得严些。必要时，宁可先加入一些干燥剂干燥，过滤后再用干燥效能较强的干燥剂。一般干燥剂的用量为每10mL液体约需0.5—1g，但由于液体中的水分含量不等，干燥剂的质量、颗粒大小和干燥时的温度等不同以及干燥剂也可能吸一些副产物（如氯化钙吸收醇）等诸多原因，因此很难规定具体的数量，上述数据仅供参考。操作者应细心地积累这方面的经验，在实际操作中，干燥一定时间后，观察干燥剂的形态，若它的大部分棱角还清楚可辨，这表明干燥剂的量已足够了。

表 3.4 各类有机物常用的干燥剂

化合物类型	干 燥 剂
烃	$CaCl_2$、Na、P_2O_5
卤代烃	$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4、P_2O_5
醇	K_2CO_3、$MgSO_4$、CaO、Na_2SO_4
醚	$CaCl_2$、Na、P_2O_5
醛	$MgSO_4$、Na_2SO_4
酮	K_2CO_3、$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4
酸、酚	$MgSO_4$、Na_2SO_4
酯	$MgSO_4$、Na_2SO_4、K_2CO_3
胺	KOH、NaOH K_2CO_3、CaO
硝基化合物	$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4

3．实验操作

在干燥前应将被干燥液体中的水分尽可能分离干净。宁可损失一些有机物，不应有任何可见的水层。将该液体置于锥形瓶中，用骨勺取适量的干燥剂直接放入液体中（干燥剂颗粒大小要适宜，太大时因表面积小吸水很慢，且干燥剂内部不起作用；太小时则因表面积太大不易过滤，吸附有机物甚多），用软木塞塞紧，振摇片刻。如果发现干燥剂附着瓶壁，互相粘结，通常是表示干燥剂不够，应继续添加；如果在有机液体中存在较多的水分，这时常有可能出现少量的水层（例如在用氯化钙干燥时），必须将此水层分去或用吸管将水层吸去，再加入一些新的干燥剂，放置一段时间（至少半小时，最好放置过夜），并时时加以振摇。有时在干燥前，液体呈浑浊，经干燥后变为澄清，这并不一定说明它已不含水分，澄清与否和水在该化合物中的溶解度有关。然后将已干燥的液体通过置有折叠滤纸的漏斗直接滤入烧瓶中进行蒸馏。对于某些干燥剂，如金属钠、石灰、五氧化二磷等，由于它们和水反应后生成比较稳定的产物，有时可不必过滤而直接进行蒸馏。

利用分馏或二元、三元共沸混合物来除去水分，此乃属于物理方法。对于不与水生成共沸混合物的液体有机物，例如甲醇和水的混合物，由于沸点相差较大，用精密分馏柱即可完全分开。有时利用某些有机物可与水形成共沸混合物的特性，向待干燥的有机物中加入另一有机物，利用此有机物与水形成最低共沸点的性质，在蒸馏时逐渐将水带出，从而达到干燥的目的。例如，工业上制备无水乙醇的方法之一就是将苯加到95％乙醇中进行共沸蒸馏。近年来在工业生产中多应用离子交换树脂脱水以制备无水乙醇。

3.7.3 固体有机化合物的干燥

在重结晶一节中已谈到了一些关于结晶的干燥方法，此处再介绍一下干燥器及干燥有机物时应注意的事项。

（1）普通干燥器（图3·27），盖与缸身之间的平面经过磨砂，在磨砂处涂以润滑脂，使之密闭。缸中有多孔瓷板，瓷板下面放置干燥剂，上面放置盛有待干燥样品的表面皿等。

（2）真空干燥器（图3·28），它的干燥效率较普通干燥器好。真空干燥器上有玻璃活塞，用以抽真空，活塞下端呈弯钩状，口向上，防止在通向大气时，因空气流入太快将固体冲散。最好另用一表面皿覆盖盛有样品的表面皿。在水泵抽气过程中，干燥器外围最好能以金属丝（或用布）围住，以保证安全。



图 3.27 普通干燥器

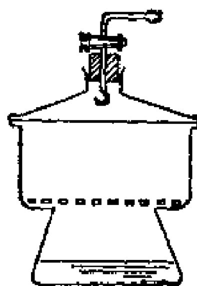


图 3.28 真空干燥器

使用的干燥剂应按样品所含的溶剂来选择。例如，五氧化二磷可吸水；生石灰可吸水或酸；无水氯化钙可吸水或醇；氢氧化钠吸收水和酸；石蜡片可吸收乙醚、氯仿、四氯化碳和苯等。有时在干燥器中同时放置两种干燥剂，如在底部放浓硫酸（在1 L浓硫酸中溶有18 g硫酸钡的溶液放在干燥器底部，如已吸收了大量水分，则硫酸钡就沉淀出来，表明已不再适用于干燥而需重新更换）。另用浅的器皿盛氢氧化钠放在磁板上，这样来吸收水和酸，效率更高。

（3）真空恒温干燥器（图3·29），此设备适用于少量物质的干燥（若所需干燥物质的数量较大时，可用真空恒温干燥箱），在2中放置五氧化二磷。将待干燥的样品置于3中，烧瓶A中放置有机液体，其沸点须与欲干燥温度接近，通过活塞1将仪器抽真空，加热回流烧瓶A中的液体，利用蒸汽加热外套4，从而使样品在恒定温度下得到干燥。

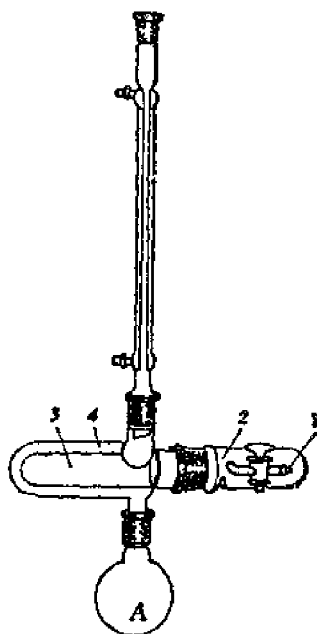


图 3.29 真空恒温干燥器

3.8 萃　　取

萃取是有机化学实验中用来提取或纯化有机化合物的常用操作之一。应用萃取可以从固体或液体混合物中提取出所需要的物质，也可以用来洗去混合物中少量杂质。通常称前者为"抽提"或"萃取"；后者为"洗涤"。

3.8.1 基本原理

萃取是利用物质在两种不互溶（或微溶）溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化目的的一种操作。这可用与水不互溶（或微溶）的有机溶剂从水溶剂中萃取有机化合物来说明。将含有机化合物的水溶液用有机溶剂萃取时，有机化合物就在两液相间进行分配。在一定温度下，此有机化合物在有机相中和在水相中的浓度之比为一常数，此即所谓"分配定律"。假如一物质在两液相A和B中的浓度分别为c_A和c_B，则在一定温度下，$c_A/c_B=K$，K是一常数，称为"分配系数"，它可以近似地看作为此物质在两溶剂中溶解度之比。

有机物质在有机溶剂中的溶解度，一般比在水中的溶解度大，所以可以将它们从水溶液中萃取出来。但是除非分配系数极大，否则用一次萃取是不可能将全部物质移入新的有机相中的。在萃取时，若在水溶液中先加入一定量的电解质（如氯化钠），利用所谓"盐析效应"，以降低有机化合物和萃取溶剂在水溶液中的溶解度，常可提高萃取效果。

当用一定量的溶剂从水溶液中萃取有机化合物时，以一次萃取好呢还是多次萃取好呢？可以利用下列推导来说明。设在VmL的水中溶解W_0g的物质，每次用SmL与水不互溶的有机溶剂重复萃取。假如W_1g为萃取一次后剩留在水溶液中的物质量，则在水中的浓度和在有机相中的浓度就分别为W_1/V和$(W_0-W_1)/S$，两者之比等于K，亦即：

$$\frac{W_1/V}{(W_0-W_1)/S}=K \quad 或 \quad W_1=\frac{KV}{KV+S}\cdot W_0$$

令W_2g为萃取两次后在水中的剩留量，则有：

$$\frac{W_2/V}{(W_1-W_2)/S}=K \quad 或 \quad W_2=W_1\frac{KV}{KV+S}=W_0\left(\frac{KV}{KV+S}\right)^2$$

显然，在萃取几次后的剩留量W_n应为

$$W_n=W_0\left(\frac{KV}{KV+S}\right)^n$$

当用一定量的溶剂萃取时，总是希望在水中的剩余量越少越好。因为上式中$\frac{KV}{KV+S}$恒小于1，所以n越大，W_n就越小，也就是说把溶剂分成几份作多次萃取比用全部量的溶剂作一次萃取为好。但必须注意，上面的式子只适用于几乎和水不互溶的溶剂，例如苯、四氯化碳或氯仿等。对于与水有少量互溶的溶剂，如乙醚等，上面的式子只是近似的，但也可以定性地指出预期的结果。

例如在100mL水中含有4g正丁酸的溶液，在15℃时用100mL苯来萃取，设已知在15℃时正丁酸在水和苯中的分配系数$K=\frac{1}{3}$，用苯100mL一次萃取后在水中的剩余量为：

$$W_1=4\times\frac{\frac{1}{3}\times100}{\frac{1}{3}\times100+100}=1.0(\text{g})$$

如果用100mL苯以每次33.3mL萃取三次，则剩余量为：

$$W_3=4\left(\frac{\frac{1}{3}\times100}{\frac{1}{3}\times100+33.3}\right)^3=0.5(\text{g})$$

从上面的计算可以知道100mL苯一次萃取可以提出3.0g（75%）的正丁酸，而分三次萃取时则可提出3.5g（87.5%）。所以，用同样体积的溶剂，分多次萃取比一次萃取的效率高，但是当溶剂的总量保持不变时，萃取次数（n）增加，S就要减小。例如当$n>5$时，n和S这两个因素的影响就几乎相互抵消了，再增加n，W_n/W_{n+1}的变化很小。通过运算也可以证明这一结论。

上面的考虑也适合于由溶液中萃取出（或洗涤去）溶解的杂质。

3.8.2 实验操作

1．溶液中物质的萃取

在实验中用得最多的是水溶液中物质的萃取。最常使用的萃取器皿为分液漏斗。操作时应选择容积较液体体积大一倍以上的分液漏斗，把活塞擦干，在离活塞孔稍远处薄薄地涂上一层润滑脂（注意切勿涂得太多或使润滑脂进入活塞孔中，以免玷污萃取液），塞好后再把活塞旋转几圈，使润滑脂均匀分布，看上去透明即可。一般在使用前应于漏斗中放入水摇荡，检查塞子与活塞是否渗漏，确认不漏水时方可使用。然后将漏斗放在固定在铁架上的铁圈中，关好活塞，将要萃取的水溶液和萃取剂（一般为溶液体积的1/3）依次自上口倒入漏斗中，塞紧塞子（注意塞子不能涂润滑脂）。取下分液漏斗，用右手手掌顶住漏斗顶塞并握住漏斗，左手握住漏斗活塞处，大拇指压紧活塞，把漏斗放平前后摇振[见图3.30(1)]。在开始时，摇振要慢。摇振几次后，将漏斗的上口向下倾斜，下部支管指向斜上方（朝向无人处），左手仍握在活塞支管处，用拇指和食指旋开活塞，从指向斜上方的支管口释放出漏斗内的压力，也称“放气”[见图3.30(2)]。以乙醚萃取水溶液中的物质为例，在振摇后乙醚可产生40kPa—66.7kPa的蒸气压，加上原来空气和水蒸气压，漏斗中的压力就大大超过了大气压。如果不及时放气，塞子就可能被顶开而出现喷液。待漏斗中过量的气体逸出后，将活塞关闭再行振摇。如此重复至放气时只有很小压力后，再剧烈振

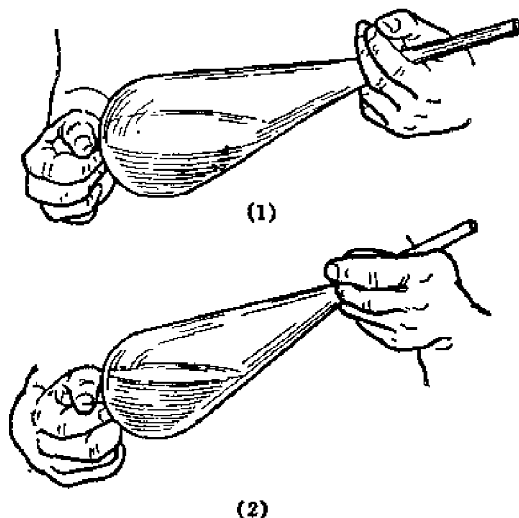


图 3.30 分液漏斗的振摇

摇2—3min，然后再将漏斗放回铁圈中静置，待两层液体完全分开后，打开上面的玻塞，再将活塞缓缓旋开，下层液体自活塞放出。分液时一定要尽可能分离干净，有时在两相间可能出现一些絮状物也应同时放去。然后将上层液体从分液漏斗的上口倒出，切不可也从活塞放出，以免被残留在漏斗颈上的第一种液体所玷污。将水溶液倒回分液漏斗中，再用新的萃取剂萃取。为了弄清哪一层是水溶液，可任取其中一层的小量液体，置于试管中，并滴加少量自来水，若分为两层，说明该液体为有机相。若加水后不分层，则是水溶液。萃取次数取决于分配系数，一般为3—5次，将所有的萃取液合并，加入过量的干燥剂干燥。然后蒸去溶剂，萃取所得的有机物视其性质可利用蒸馏、重结晶等方法纯化。

在萃取时，可利用“盐析效应”，即在水溶液中先加入一定量的电解质（如氯化钠），以降低有机物在水中的溶解度，提高萃取效果。

上述操作中的萃取剂是有机溶剂，它是根据“分配定律”使有机化合物从水溶液中被萃取出来。另外一类萃取原理是利用它能与被萃取物质起化学反应。这种萃取通常用于从化合物中移去少量杂质或分离混合物，操作方法与上面所述相同，常用的这类萃取剂如5%氢氧化钠水溶液，5%或10%的碳酸钠、碳酸氢钠溶液，稀盐酸、稀硫酸及浓硫酸等。碱性的萃取剂可以从有机相中移出有机酸，或从溶于有机溶剂的有机化合物中除去酸性杂质（使酸性杂质形成钠盐溶于水中）。稀盐酸及稀硫酸可从混合物中萃取出有机碱性物质或用于除去碱性杂质。浓硫酸可应用于从饱和烃中除去不饱和烃，从卤代烷中除去醇及醚等。

在萃取时，特别是当溶液呈碱性时，常常会产生乳化现象；有时由于存在少量轻质的沉淀、溶剂互溶、两液相的相对密度相差较小等原因，也可能使两液相不能很清晰地分开，这样很难将它们完全分离。用来破坏乳化的方法有：

（1）较长时间静置。

（2）若因两种溶剂（水与有机溶剂）能部分互溶而发生乳化，可以加入少量电解质（如氯化钠），利用盐析作用加以破坏，在两相相对密度相差很小时，也可以加入食盐，以增加水相的相对密度。

（3）若因溶液碱性而产生乳化，常可加入少量稀硫酸或采用过滤等方法除去。

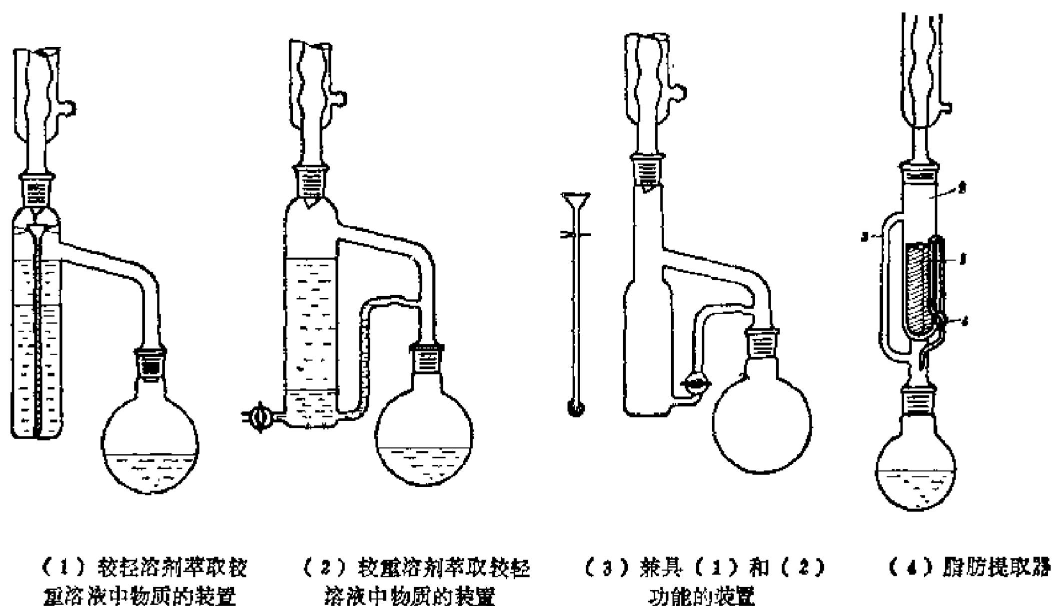
此外根据不同情况，还可以加入其它破坏乳化的物质如乙醇、磺化蓖麻油等。

萃取溶剂的选择要根据被萃取物质在此溶剂中的溶解度而定。同时要易于和溶质分离开。所以最好用低沸点的溶剂。一般水溶性较小的物质可用石油醚萃取；水溶性较大的可用苯或乙醚；水溶性极大的用乙酸乙酯等。第一次萃取时，使用溶剂的量，常要较以后几次多一些，这主要是为了补足由于它稍溶于水而引起的损失。

当有机化合物在原溶剂中比在萃取剂中更易溶解时，就必须使用大量溶剂并多次萃取。为了减少萃取溶剂的量，最好采用连续萃取，其装置有两种：一种适用于自较重的溶液中用较轻溶剂进行萃取（如用乙醚萃取水溶液）；另一种适用于自较轻的溶液中用较重溶剂进行萃取（如氯仿萃取水溶液）。它们的过程可以明显地从图3.31（1）、（2）中看出，其中图3.31（3）是兼具（1）、（2）功能的装置。

2．固体物质的萃取

固体物质的萃取，通常是用长期浸出法或采用脂肪提取器（索氏提取器）。前者是靠溶剂长期的浸润溶解而将固体物质中的需要物质浸出来。这种方法虽不需要任何特殊器皿，但效率



（1）较轻溶剂萃取较重溶液中物质的装置　（2）较重溶剂萃取较轻溶液中物质的装置　（3）兼具（1）和（2）功能的装置　（4）脂肪提取器

图 3.31　连续萃取装置

不高，而且溶剂的需要量较大。

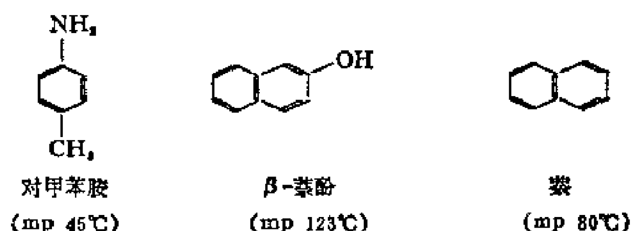
脂肪提取器[图3.31（4）]是利用溶剂回流及虹吸原理，使固体物质连续不断地为纯的溶剂所萃取，因而效率较高。萃取前应先将固体物质研细，以增加溶剂浸润的面积，然后将固体物质放在滤纸套1内，置于提取器2中。提取器的下端通过木塞（或磨口）和盛有溶剂的烧瓶连接，上端接冷凝管。当溶剂沸腾时，蒸气通过玻璃管3上升，被冷凝管冷凝成为液体，滴入提取器中，当溶剂液面超过虹吸管4的最高处时，即虹吸流回烧瓶，因而萃取出溶于溶剂的部分物质。就这样利用溶剂回流和虹吸作用，使固体的可溶物质富集到烧瓶中。然后用其它方法将萃取到的物质从溶液中分离出来。

萃　取

［实验］

用萃取法分离一种三组分混合物。

实验室现有一三组分混合物，已知其中含有对甲苯胺（一种碱），β-萘酚（一种弱酸）和萘（一种中性物质），试根据其性质和溶解度，设计合理方案将各组分分离出来。



对甲苯胺（mp 45℃）　β-萘酚（mp 123℃）　萘（mp 80℃）

［操作］

领取3 g三组分混合物样品[1]，溶于25mL乙醚中，将溶液转入125mL分液漏斗中，加入

3mL浓盐酸溶解在25mL水中的溶液，并充分摇荡，静置分层后，放出下层液体（水溶液）于锥形瓶中。再用第二份酸溶液萃取一次。最后用10mL水萃取，以除去可能溶于乙醚层过量的盐酸，合并三次酸性萃取液，放置待处理。

剩下的乙醚溶液每次用25mL10%氢氧化钠溶液萃取两次，并用10mL水再萃取一次，合并碱性溶液放置待处理。

将剩下的乙醚溶液（其中含哪一种组分?）从分液漏斗颈部倒入一锥形瓶中，加适量无水氯化钙不时振荡15min。然后将乙醚溶液滤入一已知质量的圆底烧瓶中，用水浴蒸馏并回收乙醚，称重残留物，同时测定其熔点。

在搅拌下向酸性萃取液中滴加10%氢氧化钠溶液至其对石蕊试纸呈碱性。然后每次用25mL乙醚分两次萃取碱液。合并醚萃取液，用粒状氢氧化钠干燥15min。然后将乙醚溶液滤入一已称重的圆底烧瓶或锥形瓶中，用水浴蒸馏并回收乙醚。称重残留物（为哪种组分?），并测定其熔点。

在搅拌下向碱性溶液中缓缓滴加浓盐酸，直至溶液对石蕊试纸呈酸性为止。在中和过程中外部用冷水浴冷却，至终点时有白色沉淀析出，真空抽滤，回收β-萘酚，干燥后称重并测定熔点。

必要时，每种组分可进一步重结晶，以获得熔点尖锐的纯品。

本实验约需4h。

[注释]

（1）本实验中，老师可随意分配给每个学生一种三组分混合物，其中含有一种碱、一种酸、一种中性化合物。除上面一组化合物之外，可用苯甲酸（mp122℃）、肉桂酸（mp133℃）、联苯（mp70℃）、对二氯苯（mp53℃）、对氯苯胺（mp72℃）与间硝基苯胺（mp111℃）等。学生可以从它们的熔点来鉴定所给混合物的各种组分。

[思考题]

（1）此三组分分离实验中，利用了什么性质，在萃取过程中各组分发生的变化是什么？写出分离提纯的流程图。

（2）乙醚作为一种常用的萃取剂，其优缺点是什么？

（3）若用下列溶剂萃取水溶液，它们将在上层还是下层？乙醚、氯仿、己烷、苯。

（复核：涂思龙）

3.9 色谱法

色谱法是分离、纯化和鉴定有机化合物的重要方法之一。具有极其广泛的用途。

早期用此法来分离有色物质时，往往得到颜色不同的色层。色层(谱)一词由此得名。但现在被分离的物质不管有色与否，都能适用。因此，色谱一词早已超出原来含义了。

色谱法的基本原理是利用混合物中各组分在某一物质中的吸附或溶解性能（即分配）的不同，或其它亲和作用性能的差异，使混合物的溶液流经该种物质，进行反复的吸附或分配等作用，从而将各组分分开。流动的混合物溶液称为流动相；固定的物质称为固定相（可以是固体或液体）。根据组分在固定相中的作用原理不同，可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、排阻色谱等；根据操作条件的不同，又可分为柱色谱、纸色谱、薄层色谱、气相色谱及高效液相色谱等类型。现分别介绍如下：

3.9.1 薄层色谱

薄层色谱(Thin Layer Chromatography)常用TLC表示，是近年来发展起来的一种微量、快速而简单的色谱法。它兼备了柱色谱和纸色谱的优点。一方面适用于小量样品（几到几十微克，甚至0.01μg）的分离；另一方面若在制作薄层板时，把吸附层加厚，将样品点成一条线，则可分离多达500mg的样品。因此又可用来精制样品。此法特别适用于挥发性较小或在较高温度易发生变化而不能用气相色谱分析的物质。

薄层色谱常用的有吸附色谱和分配色谱两类。一般能用硅胶或氧化铝薄层色谱分开的物质，也能用硅胶或氧化铝柱色谱分开；凡能用硅藻土和纤维素作支持剂的分配柱色谱能分开的物质，也可分别用硅藻土和纤维素薄层色谱展开，因此薄层色谱常用作柱色谱的先导。

薄层色谱是在洗涤干净的玻板（10×3cm）上均匀地涂一层吸附剂或支持剂，待干燥、活化后将样品溶液用管口平整的毛细管滴加于离薄层板一端约1cm处的起点线上，晾干或吹干后置薄层板于盛有展开剂的展开槽内，浸入深度为0.5cm。待展开剂前沿离顶端约1cm附近时，将色谱板取出，干燥后喷以显色剂，或在紫外灯下显色。

记录原点至主斑点中心及展开剂前沿的距离，计算比移值（R_f）：

$$R_f=\frac{\text{溶质的最高浓度中心至原点中心的距离}}{\text{溶剂前沿至原点中心的距离}}$$

1．薄层色谱用的吸附剂和支持剂

薄层吸附色谱的吸附剂最常用的是氧化铝和硅胶，分配色谱的支持剂为硅藻土和纤维素。

硅胶是无定形多孔性物质，略具酸性，适用于酸性物质的分离和分析。薄层色谱用的硅胶分为“硅胶H”——不含粘合剂；“硅胶G”——含煅石膏粘合剂；“硅胶HF_{254}”——含荧光物质，可于波长254nm紫外光下观察荧光，“硅胶GF_{254}”——既含煅石膏又含荧光剂等类型。

与硅胶相似，氧化铝也因含粘合剂或荧光剂而分为氧化铝G、氧化铝GF_{254}及氧化铝HF_{254}。

粘合剂除上述的煅石膏（$2CaSO_4\cdot H_2O$）外，还可用淀粉、羧甲基纤维素钠。通常将薄层板按加粘合剂和不加粘合剂分为两种，加粘合剂的薄层板称为硬板，不加粘合剂的称为软板。

薄层吸附色谱和柱吸附色谱一样，化合物的吸附能力与它们的极性成正比，具有较大极性的化合物吸附较强，因而R_f值较小。因此利用化合物极性的不同，用硅胶或氧化铝薄层色谱可将一些结构相近或顺、反异构体分开。

2．薄层板的制备

薄层板制备得好坏直接影响色谱的结果。薄层应尽量均匀而且厚度（0.25—1mm）要固定。否则，在展开时溶剂前沿不齐，色谱结果也不易重复。

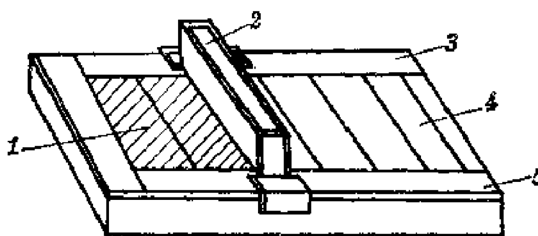


图 3.32 薄层涂布器
1—吸附剂薄层；2—涂布器；3、5—夹玻板；4—玻璃板10×3cm

薄层板分为干板和湿板。湿板的制法有以下两种：

（1）平铺法　用商品或自制的薄层涂布器（见图3.32）进行制板，它适合于科研工作中数量较大要求较高的需要。如无涂布器，可将调好的吸附剂平铺在玻璃板上，也可得到厚度均匀的薄层板。

（2）浸渍法　把两块干净玻璃片背靠背贴紧，浸入调制好的吸附剂中，取出后分开、晾

干。

适合于教学实验的是一种简易平铺法。取3g硅胶G与6—7mL0.5—1%的羧甲基纤维素的水溶液在烧杯中调成糊状物，铺在清洁干燥的载玻片上，用手轻轻在玻璃板上来回摇振，使表面均匀平滑，室温晾干后进行活化。3g硅胶大约可铺7.5×2.5cm载玻片5—6块。

3．薄层板的活化

把涂好的薄层板置于室温晾干后，放在烘箱内加热活化，活化条件根据需要而定。硅胶板一般在烘箱中渐渐升温，维持105—110℃活化30min。氧化铝板在200℃烘4h可得活性Ⅱ级的薄层，150—160℃烘4h可得活性Ⅲ—Ⅳ级的薄层。薄层板的活性与含水量有关，其活性随含水量的增加而下降。

氧化铝板活性的测定：将偶氮苯30mg，对甲氧基偶氮苯、苏丹黄、苏丹红和对氨基偶氮苯各20mg，溶于50mL无水四氯化碳中，取0.02mL此溶液滴加于氧化铝薄层板上，用无水四氯化碳展开，测定各染料的位置，算出比移值，根据表3.5中所列的各染料的比移值确定其活性。

表 3.5 氧化铝活性与各偶氮染料比移值的关系

活性级别 偶氮染料	勃劳克曼活性级的R_f值			
	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
偶氮苯	0.59	0.74	0.85	0.95
对甲氧基偶氮苯	0.16	0.49	0.69	0.89
苏丹黄	0.01	0.25	0.57	0.78
苏丹红	0.00	0.10	0.33	0.56
对氨基偶氮苯	0.00	0.03	0.08	0.19

硅胶板活性的测定：取对二甲氨基偶氮苯、靛酚蓝和苏丹红三种染料各10mg，溶于1mL氯仿中，将此混合液点于薄层上，用正己烷-乙酸乙酯（体积比9:1）展开。若能将三种染料分开，并且按比移值对二甲氨基偶氮苯＞靛酚蓝＞苏丹红，则与Ⅱ级氧化铝的活性相当。

4．点样

通常将样品溶于低沸点溶剂（丙酮、甲醇、乙醇、氯仿、苯、乙醚和四氯化碳）配成1%溶液，用内径小于1mm管口平整的毛细管点样。点样前，先用铅笔在薄层板上距一端1cm处轻轻划一横线作为起始线，然后用毛细管吸取样品，在起始线上小心点样，斑点直径一般不超过2mm；因溶液太稀，一次点样往往不够，如需重复点样，则应待前次点样的溶剂挥发后方可重点，以防样点过大，造成拖尾、扩散等现象，影响分离效果。若在同一板上点几个样，样点间距应为1—1.5cm。点样结束待样点干燥后，方可进行展开。点样要轻，不可刺破薄层。

在薄层色谱中，样品的用量对物质的分离效果有很大影响，所需样品的量与显色剂的灵敏度、吸附剂的种类、薄层厚度均有关系。样品太少时，斑点不清楚，难以观察，但是样品量太多时往往出现斑点太大或拖尾现象，以致不容易分开。

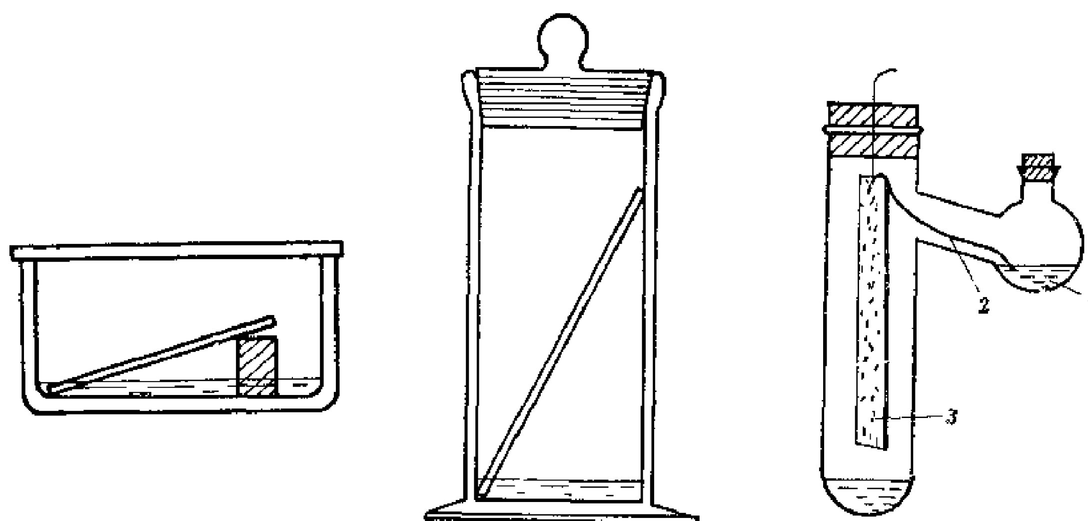
5．展开

薄层色谱展开剂的选择和柱色谱一样，主要根据样品的极性、溶解度和吸附剂的活性等因

素来考虑。凡溶剂的极性越大，则对一化合物的洗脱力也越大，也就是说R_f值也越大（如果样品在溶剂中有一定溶解度）。薄层色谱用的展开剂绝大多数是有机溶剂，各种溶剂极性参见柱色谱部分[3.9.2(3)]。薄层色谱的展开，需要在密闭容器中进行。为使溶剂蒸气迅速达到平衡，可在展开槽内衬一滤纸。常用的展开槽有：长方形盒式和广口瓶式[图3.33(1)和图3.33(2)]，展开方式有下列几种：

（1）上升法　用于含粘合剂的色谱板，将色谱板垂直于盛有展开剂的容器中。

（2）倾斜上行法　色谱板倾斜15°角[图3.33(1)]，适用于无粘合剂的软板。含有粘合剂的色谱板可以倾斜45—60°角。



（1）长方形盒式展开槽　　（2）广口瓶式展开槽

图 3.33　倾斜上行法展开

图 3.34　下降法展开

1—溶剂；2—滤纸条；3—薄层板

（3）下降法（图3.34）　展开剂放在圆底烧瓶中，用滤纸或沙布等将展开剂吸到薄层板的上端，使展开剂沿板下行，这种连续展开的方法适用于R_f值小的化合物。

（4）双向色谱法　使用方形玻璃板铺制薄层，样品点在角上，先向一个方向展开。然后转动90°角的位置，再换另一种展开剂展开。这样，成分复杂的混合物可以得到较好的分离效果。

6．显色

凡可用于纸色谱的显色剂都可用于薄层色谱。薄层色谱还可使用腐蚀性的显色剂如浓硫酸、浓盐酸和浓磷酸等。对于含有荧光剂（硫化锌镉、硅酸锌、荧光黄）的薄层板在紫外光下观察，展开后的有机化合物在亮的荧光背景上呈暗色斑点。另外也可用卤素斑点试验法来使薄层色谱斑点显色，这种方法是将几粒碘置于密闭容器中，待容器充满碘的蒸气后，将展开后的色谱板放入，碘与展开后的有机化合物可逆地结合，在几秒钟到数秒钟内化合物斑点的位置呈黄棕色。但是当色谱板上仍含有溶剂时，由于碘蒸气亦能与溶剂结合，致使色谱板显淡棕色，而展开后的有机化合物则呈现较暗的斑点。色谱板自容器内取出后，呈现的斑点一般在2—3 s

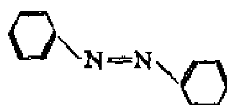
消失。因此必须立即用铅笔标出化合物的位置。

薄层色谱

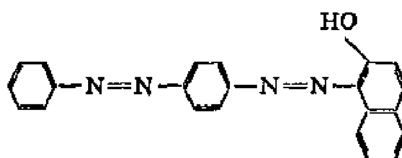
[实验]

1．偶氮苯和苏丹Ⅲ的分离

偶氮苯和苏丹Ⅲ由于二者极性不同，利用薄层色谱（TLC）可以将二者分离。



偶氮苯



苏丹Ⅲ

[试剂]

1％偶氮苯的苯溶液，1％苏丹Ⅲ的苯溶液，1％的羧甲基纤维素钠（CMC）水溶液，硅胶G，9:1的无水苯-乙酸乙酯。

[步骤]

（1）薄层板的制备

取7.5×2.5cm左右的载玻片5片，洗净晾干。

在50mL烧杯中，放置3g硅胶G，逐渐加入0.5％羧甲基纤维素钠（CMC）水溶液8mL，调成均匀的糊状，用滴管吸取此糊状物，涂于上述洁净的载玻片上，用手将带浆的玻片在玻璃板或水平的桌面上做上下轻微的颠动，并不时转动方向，制成薄厚均匀、表面光洁平整的薄层板[1]，涂好硅胶G的薄层板置于水平的玻璃板上，在室温放置0.5h后，放入烘箱中，缓慢升温至110℃，恒温0.5h，取出，稍冷后置于干燥器中备用。

（2）点样

取2块用上述方法制好的薄层板。分别在距一端1cm处用铅笔轻轻划一横线作为起始线。取管口平整的毛细管插入样品溶液中，在一块板的起点线上点1％的偶氮苯的苯溶液和混合液[2]两个样点。在第二块板的起点线上点1％的苏丹Ⅲ苯溶液和混合液两个样点，样点间相距1—1.5cm。如果样点的颜色较浅，可重复点样，重复点样前必须待前次样点干燥后进行。样点直径不应超过2mm。

（3）展开

用9:1的无水苯-乙酸乙酯为展开剂，待样点干燥后，小心放入已加入展开剂的250mL广口瓶中进行展开。瓶的内壁贴一张高5cm，环绕周长约4/5的滤纸，下面浸入展开剂中，以使容器内被展开剂蒸气饱和。点样一端应浸入展开剂0.5cm。盖好瓶塞，观察展开剂前沿上升至离板的上端1cm处取出，尽快用铅笔在展开剂上升的前沿处划一记号，晾干后观察分离的情况，比较二者R_f值的大小。

2．镇痛药片APC组分的鉴定

普通的镇痛药如APC通常是几种药物的混合物，大多含阿斯匹灵、咖啡因和其它成分，由于组分本身是无色的，需要通过紫外灯显色或碘熏显色，并与纯组分的R_f值比较来加以鉴定。

[试剂]

APC镇痛药片，2％阿斯匹灵的95％乙醇溶液，2％咖啡因的95％乙醇溶液，95％乙醇，12:1的1,2-二氯乙烷-乙酸

[步骤]

（1）样品液的制备

从教师那里领取镇痛药APC一片，用不锈钢勺研成粉状。用一小玻璃丝或棉球塞住一支滴管的细口，将粉状APC转入其中使堆成柱状，用另一支滴管从上口加入5mL95％乙醇通过柱状的镇痛药粉，萃取液收集于小试管中。

（2）点样

按上述方法制备好薄层板。取二块板，分别在距一端1cm处用铅笔轻轻划一横线为起始线。用毛细管在一块板的起始线上点药品萃取液和2％的阿斯匹灵乙醇溶液两个样点；在第二块板的起始线上点药品萃取液和2％的咖啡因乙醇溶液两个样点。样点间相距1—1.5cm，如果样点颜色较浅，可重复点样，但必须待前次样点干燥后进行，点样原点不宜过大，控制直径在2mm内。

（3）展开

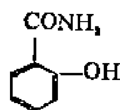
用12:1的1,2-二氯乙烷与乙酸作展开剂。

待样点干燥后，小心地放入已加入展开剂的250mL广口瓶中进行展开，瓶的内壁贴一张高5cm，环绕周长约4/5的滤纸，下端浸入展开剂内0.5cm，盖好瓶塞，观察展开剂前沿上升至离板的上端约1cm取出，尽快用铅笔在展开剂上升的前沿划一记号。

（4）鉴定

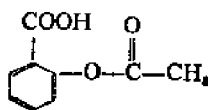
将烘干的薄层板放入254nm紫外分析仪中照射显色，可清晰地看到展开得到的粉红色亮点，说明APC药片中三种主要成分都是荧光物质。用铅笔绕亮点作出记号，求出每个点的R_f值。并将未知物与标准样品比较，下面给出了镇痛药常见组分在给定条件下参考的R_f值，如测定值和参考值误差在±20％以下，即可肯定为同一化合物。如误差超过20％，则需重新点样并适当增加展开剂中醋酸的比例。

在完成薄层板的分析之后，将层析板置于放有几粒碘结晶的广口瓶内，盖上瓶盖，直至暗棕色的斑点明显时取出，并与先前在紫外分析仪中用铅笔作出的记号进行比较。



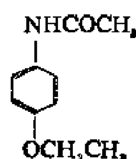
水杨酰胺

(R_f=0.46)



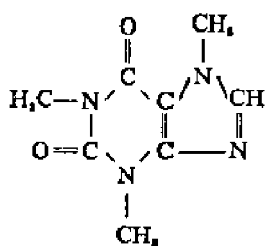
阿斯匹灵

(R_f=0.36)

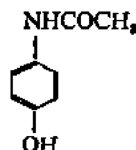


菲那西汀

(R_f=0.25)



咖啡因
(R_f=0.17)



扑热息痛
(R_f=0.06)

3．菠菜色素的鉴别（见第四部分实验七十二）

［注释］

（1）制板时要求薄层平滑均匀。为此，宜将吸附剂调得稍稀些，尤其是制硅胶板时，更是如此。否则，吸附剂调得很稠，就很难做到均匀。另一个制板的方法是，在一块较大的玻板上，放置二块3mm厚的长条玻板，中间夹一块2mm厚的薄层用载玻片，倒上调好的吸附剂，用宽于载玻片的刀片或油灰刮刀顺一个方向刮去。倒料多少要合适，以便一次刮成。

（2）点样用的毛细管必须专用，不得弄混。点样时，使毛细管液面刚好接触到薄层即可，切勿点样过重而使薄层破坏。

［思考题］

（1）在一定的操作条件下为什么可利用R_f值来鉴定化合物？

（2）在混合物薄层谱中，如何判定各组分在薄层上的位置？

（3）展开剂的高度若超过了点样线，对薄层色谱有何影响？

（复核：涂思龙）

3.9.2 柱色谱

柱色谱（柱上层析）常用的有吸附柱色谱和分配柱色谱两类。前者常用氧化铝和硅胶作固定相。在分配柱色谱中以硅胶、硅藻土和纤维素作为支持剂，以吸收较大量的液体作固定相，而支持剂本身不起分离作用。

吸附柱色谱通常在玻璃管中填入表面积很大、经过活化的多孔性或粉状固体吸附剂。当待分离的混合物溶液流过吸附柱时，各种成分同时被吸附在柱的上端。当洗脱剂流下时，由于不同化合物吸附能力不同，往下洗脱的速度也不同，于是形成了不同层次，即溶质在柱中自上面下按对吸附剂亲和力大小分别形成若干色带，再用溶剂洗脱时，已经分开的溶质可以从柱上分别洗出收集；或者将柱吸干，挤出后按色带分割开，再用溶剂将各色带中的溶质萃取出来。对于柱上不显色的化合物分离时，可用紫外光照射后所呈现的荧光来检查，或在用溶剂洗脱时，分别收集洗脱液，逐个加以检定。

1．吸附剂

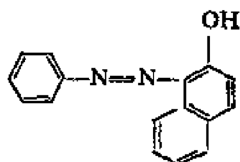
常用的吸附剂有氧化铝、硅胶、氧化镁、碳酸钙和活性炭等。吸附剂一般要经过纯化和活性处理，颗粒大小应当均匀。对吸附剂来说粒子小、表面积大，吸附能力就高，但是颗粒小时，溶剂的流速就太慢，因此应根据实际分离需要而定。供柱色谱使用的氧化铝有酸性、中性和碱性3种。酸性氧化铝是用1％盐酸浸泡后，用蒸馏水洗至氧化铝的悬浮液pH为4，用于分离酸性物质；中性氧化铝的pH约为7.5，用于分离中性物质；碱性氧化铝的pH约为10，用于胺或其它碱性化合物的分离。

大多数吸附剂都能强烈地吸水，而且水分易被其它化合物置换，因此使吸附剂的活性降低，通常用加热方法使吸附剂活化。氧化铝随着表面含水量的不同而分成各种活性等级。活性等级的测定一般采用勃劳克曼(Brockmann)标准测定法，根据氧化铝对有机染料吸附能力大小分成五个等级(见表3.6)，测定方法如下（取六种有机染料）。

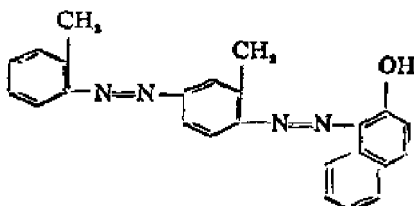
甲：偶氮苯。

乙：对甲氧基偶氮苯。

丙：苏丹黄。它的系统命名是1-苯基偶氮-2-萘酚，其化学结构为：



丁：苏丹红。它的系统命名是1-[4-(邻甲苯基偶氮)-邻甲苯基偶氮]-2-萘酚，化学结构为：



戊：对氨基偶氮苯。

己：对羟基偶氮苯。

在上述六种染料中分别取相邻两个各20mg溶于10mL的无水苯中，再用无水石油醚稀释至50 mL，配成五种溶液：

溶液 a ……甲＋乙

b ……乙＋丙

c ……丙＋丁

d ……丁＋戊

e ……戊＋己

在内径1.5cm的色谱柱底部放入一团脱脂棉花，将吸附剂氧化铝装填至5cm高，氧化铝上面用圆形滤纸覆盖，倒入染料溶液10mL，待溶液液面流至滤纸时加入20mL苯和石油醚混合液（体积比1:4)洗脱。洗脱完毕后，根据各染料的位置，由表3.6查出相应氧化铝活性级别。I级活性最高，即吸附力最强，V级吸附能力最弱。

2．溶质的结构与吸附能力的关系

化合物的吸附性与它们的极性成正比，化合物分子中含有极性较大的基团时，吸附性也较强，氧化铝对各种化合物的吸附性按以下次序递减：

酸和碱 ＞ 醇、胺、硫醇 ＞ 酯、醛、酮 ＞ 芳香族化合物 ＞ 卤代物、醚 ＞ 烯 ＞ 饱和烃

在本实验中，邻和对硝基苯胺混合物的分离，就是根据它们的极性不同，邻硝基苯胺的偶

表 3.6 氧化铝的吸附等级

等级	I	II		III		IV		V	
溶液号数	a	a	b	b	c	c	d	d	e
色谱柱中染料位置 上层	乙		丙		丁		戊		己
下层	甲	乙	乙	丙	丙	丁	丁	戊	戊
洗脱出的溶液		甲		乙		丙		丁	
氧化铝的含水量	0%	3%		6%		10%		15%	

极距为4.45D①，而对位异构体则为7.1D，因此邻位异构体首先被洗脱下来。

3. 溶剂

溶剂的选择是重要的一环，通常根据被分离物中各种成分的极性、溶解度和吸附剂的活性等来考虑。先将要分离的样品溶于一定体积的溶剂中，选用的溶剂极性应低，体积要小。如有的样品在极性低的溶剂中溶解度很小，则可加入少量极性较大的溶剂，使溶液体积不致太大。色层的展开首先使用极性较小的溶剂，使最容易脱附的组分分离。然后加入不同比例的极性溶剂配成的洗脱剂，将极性较大的化合物自色谱柱中洗脱下来。常用洗脱剂的极性按如下次序递增：

己烷和石油醚 < 环己烷 < 四氯化碳 < 三氯乙烯 < 二硫化碳 < 甲苯 < 苯 < 二氯甲烷 < 氯仿 < 乙醚 < 乙酸乙酯 < 丙酮 < 丙醇 < 乙醇 < 甲醇 < 水 < 吡啶 < 乙酸

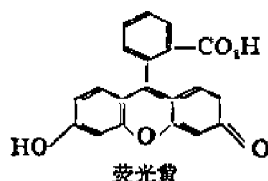
所用溶剂必须纯粹和干燥，否则会影响吸附剂的活性和分离效果。吸附柱色谱的分离效果不仅依赖于吸附剂和洗脱溶剂的选择，而且与制成的色谱柱有关；要求柱中的吸附剂用量为被分离样品量的30—40倍，若需要时可增至100倍。柱高和直径之比一般是75:1，装柱可采用湿法和干法（湿法装柱见本节实验）两种，干法装柱是将干吸附剂倒入柱内，填装均匀，然后加入少量溶剂，无论采用哪种方法装柱，都不要使吸附剂有裂缝或气泡，否则影响分离效果，一般说来湿法装柱较干法紧密均匀。

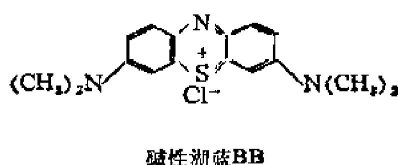
柱 色 谱

[实验]

1. 荧光黄和碱性湖蓝BB的分离

荧光黄为橙红色，商品一般是二钠盐，稀的水溶液带有荧光黄色。碱性湖蓝BB又称为亚甲基蓝，深绿色的有铜光的结晶，其稀的水溶液为蓝色，其结构式如下：


荧光黄


碱性湖蓝BB

① $1D = 3.334 \times 10^{-30} C \cdot m$

［试剂］

中性氧化铝（100—200目），1mL溶有1mg荧光黄和1mg碱性湖蓝BB的95％乙醇溶液

［步骤］

装置见图3.35。

取15×1.5cm色谱柱一根或用25mL酸式滴定管一支作色谱柱[1]，垂直装置，以25mL锥形瓶作洗脱液的接受器。

用镊子取少许脱脂棉（或玻璃毛）放于干净的色谱柱底部，轻轻塞紧，再在脱脂棉上盖一层厚0.5cm的石英砂（或用一张比柱内径略小的滤纸代替），关闭活塞，向柱中倒入95％乙醇至约为柱高的3/4处，打开活塞，控制流出速度为1滴/s。通过一干燥的玻璃漏斗慢慢加入色谱用中性氧化铝，或将95％乙醇与中性氧化铝先调成糊状，再徐徐倒入柱中。用木棒或带橡皮塞的玻棒轻轻敲打柱身下部，使填装紧密[2]，当装柱至3/4时，再在上面加一层0.5cm厚的石英砂[3]。操作时一直保持上述流速，注意不能使液面低于砂子的上层[4]。

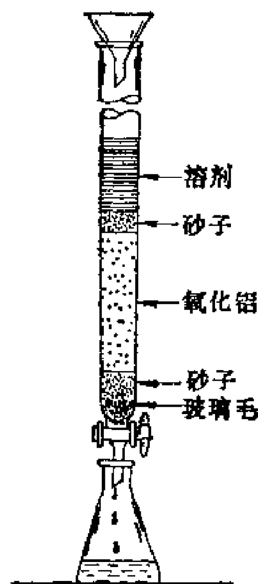


图 3.35 柱色谱装置

当溶剂液面刚好流至石英砂面时，立即沿柱壁加入1mL已配好的含有1mg荧光黄与1mg碱性湖蓝BB的95％的乙醇溶液[5]，当此溶液流至接近石英砂面时，立即用0.5mL95％乙醇溶液洗下管壁的有色物质，如此连续2—3次，直至洗净为止。然后在色谱柱上装置滴液漏斗[6]，用95％乙醇作洗脱剂进行洗脱，控制流出速度如前[7]。

蓝色的碱性湖蓝BB因极性小，首先向柱下移动，极性较大的荧光黄则留在柱的上端。当蓝色的色带快洗出时，更换另一接受器，继续洗脱，至滴出液近无色为止，再换一接受器。改用水作洗脱剂至黄绿色的荧光黄开始滴出，用另一接受器收集至绿色全部洗出为止，分别得到两种染料的溶液。

2．邻硝基苯胺和对硝基苯胺的分离

邻硝基苯胺由于形成分子内氢键，极性小于对硝基苯胺，对硝基苯胺可与吸附剂形成氢键，利用柱色谱可将二者分离。

［试剂］

中性氧化铝，3mL邻硝基苯胺和对硝基苯胺的苯溶液[8]

［步骤］

用25mL酸式滴定管一支作为色谱柱。用中性氧化铝和适量的无水苯按照上述方法制备色谱柱。

当苯的液面恰好降至氧化铝上端的表面上时，立即用滴管沿柱壁加入3mL邻硝基苯胺和对硝基苯胺混合液。当溶液液面降至氧化铝上端表面时，用滴管滴入苯洗去沾附在柱壁上的混合

物。然后在色谱柱上装置滴液漏斗，用苯淋洗，控制滴加速度如前，直至观察到色层带的形成和分离。当黄色邻硝基苯胺色层带到达柱底时，立即更换另一接受器，收集全部此色层带。然后改用苯-乙醚（体积比1:1）为洗脱剂，并收集淡黄色对硝基苯胺色层带。

将收集的邻硝基苯胺的苯溶液和对硝基苯胺的苯-乙醚溶液分别用水泵减压蒸去溶剂，冷却结晶，干燥后测定熔点。邻硝基苯胺的熔点为71—71.5℃；对硝基苯胺的熔点为147—148℃。

3．菠菜叶色素的分离（见第四部分实验七十二）

本实验约需4—6 h。

［注释］

（1）色谱柱的大小，取决于被分离物的量和吸附性。一般的规格是：柱的直径为其长度的$\frac{1}{10}$至$\frac{1}{4}$，实验室中常用的色谱柱，其直径在0.5至10cm之间。当吸附物的色带占吸附剂高度的$\frac{1}{10}$—$\frac{1}{4}$时，此色谱柱已经可作色谱分离了。色谱柱或酸滴定管的活塞不应涂润滑脂。

（2）色谱柱填装紧密与否，对分离效果很有影响。若柱中留有气泡或各部分松紧不匀（更不能有断层或暗沟）时，会影响渗滤速度和显色的均匀。但如果填装时过分敲击，又会因太紧密而流速太慢。

（3）加入砂子的目的是，在加料时不致把吸附剂冲起，影响分离效果。若无砂子也可用玻璃毛或剪成比柱子内径略小的滤纸压在吸附剂上面。

（4）为了保持色谱柱的均一性，使整个吸附剂浸泡在溶剂或溶液中是必要的。否则当柱中溶剂或溶液流干时，就会使柱身干裂，影响渗滤和显色的均一性。

（5）最好用移液管或滴管将分离溶液转移至柱中。

（6）如不装置滴液漏斗，也可用每次倒入10mL洗脱剂的方法进行洗脱。

（7）若流速太慢，可将接受器改成小吸滤瓶，安装合适的塞子，接上水泵，用水泵减压保持适当的流速。也可在柱子上端安一导气管，后者与气袋或双链球相连，中间加一螺旋夹。利用气袋或双链球的气压对柱子施加压力。用螺旋夹调节气流的大小，这样可加快洗脱的速度。

（8）此溶液由0.55g对硝基苯胺和0.7g邻硝基苯胺溶于100mL苯中配成。

［思考题］

（1）柱色谱中为什么极性大的组分要用极性较大的溶剂洗脱？

（2）柱中若留有空气或填装不匀，对分离效果有何影响？如何避免？

（3）试解释为什么荧光黄比碱性湖蓝BB在色谱柱上吸附得更加牢固。

（复核：涂思龙）

3.9.3 纸色谱

纸色谱（纸上层析）属于分配色谱的一种。主要用于多功能团或高极性化合物如糖、氨基酸等的分析分离。通常用特制的滤纸如新华1号滤纸作为固定相——水的支持剂，流动相则是含有一定比例水的有机溶剂，通常称为展开剂。

纸色谱装置如图3.36，其操作是先将色谱滤纸在展开溶剂的蒸气中放置过夜，在滤纸一端2—3cm处用铅笔划好起始线，然后将要分离的样品溶液用毛细管点在起始线上，待样品溶剂挥发后，将滤纸的另一端悬挂在展开槽的玻璃勾上，使滤纸下端与展开剂接触，展开剂由于毛细管作用沿纸条上升，当展开剂前沿接近滤纸上端时，将滤纸取出，记下溶剂的前沿位置，晾干。若被分离物中各组分是有色的，滤纸条上就有各种颜色的斑点显出，如图3.37。

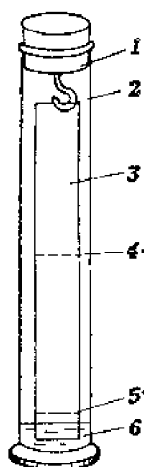


图 3.36 纸色谱装置

1—橡皮塞；2—玻璃勾；3—纸条；4—溶剂前沿；5—起始线；6—溶剂

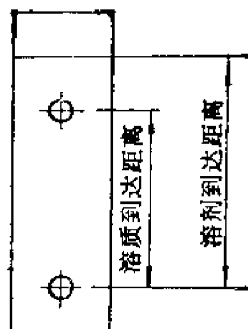


图 3.37 纸色谱展开图

按下式计算化合物的比移值(R_f)：

$$R_f=\frac{\text{溶质的最高浓度中心至原点中心距离}}{\text{溶剂前沿至原点中心距离}}$$

R_f值随被分离化合物的结构、固定相与流动相的性质、温度以及纸的质量等因素而变化。当温度、滤纸等实验条件固定时，比移值就是一个特有的常数，因而可作定性分析的依据。由于影响R_f值的因素很多，实验数据往往与文献记载不完全相同，因此在鉴定时常常采用标准样品作对照。此法一般适用于微量有机物质(5—500mg)的定性分析，分离出来的色点也能用比色方法定量。

纸色谱展开的方法除上述介绍的上升法外，还有下降法，如圆形纸色谱法和双向纸色谱法等。

对于分离无色的混合物时，通常将展开后的滤纸风干后，置于紫外灯下观察是否有荧光，或者根据化合物的性质，喷上显色剂，观察斑点位置，它与TLC显色方法相似。

纸 色 谱

[实验]

1. 氨基酸的纸上层析

利用氨基酸在特定展开剂中分配系数的不同，采用标准样品和试样在同一张层析纸上进行层析。在相同条件下，经展开剂展开，比较它们的R_f值，以达到分离和鉴定氨基酸的目的。比较复杂的氨基酸混合物，必须采用双向层析才能将其分开。

[试剂]

甘氨酸、胱氨酸、谷氨酸和酪氨酸四种氨基酸的0.5%的水溶液，四种氨基酸各取等体积组成混合液，展开剂为5:4:1的水-正丁醇-冰醋酸（体积比），2%的茚三酮乙醇溶液，新华1号滤纸

[步骤]

用滴管吸取2mL展开剂，小心地放入2×15cm干燥的大试管底部（注意勿使展开剂沾到试管壁上）。用软木塞塞好试管，置于250mL锥形瓶中，使之略微倾斜。

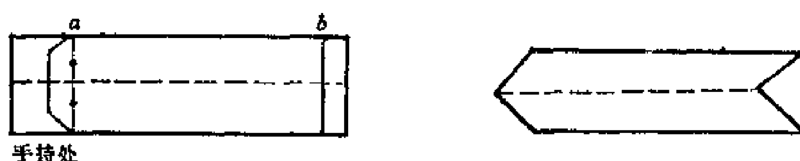


图 3.38 层析用纸折叠法

用干净的剪刀剪好四条2×15cm的滤纸，并用铅笔在其上标上"起始线 *a*"和"终点线 *b*"，然后用三角尺和直尺从中间作一折叠，如图3.38，整个过程中手指不要触到 *a* 线和 *b* 线内的任何滤纸部分，以免手上的油脂玷污滤纸。

用毛细管吸取氨基酸混合样品，小心地在滤纸"起始线"右侧点样。再用另一根毛细管取单一已知氨基酸样品在滤纸"起始线"左侧点样。样点直径不得超过2mm。待样点干后，剪去滤纸条上端手持部分，小心地置于事先盛有展开剂的大试管中，纸条的边沿不得靠在试管边上，塞住试管，置于锥形瓶中进行展开。

溶剂到达"终点线"时，用镊子取出纸条，置于100℃的烘箱中或放在红外灯下烘干，然后用喷雾方式将茚三酮乙醇溶液均匀地喷在滤纸上，干燥后出现紫红色的斑点，测量起始线至斑点间的距离，求出R_f值。

在四张滤纸上进行以上操作，并将四张滤纸同时放入四个试管中，对照标准样品和混合样品的R_f值，鉴定混合样品中的氨基酸。

2．多元酚的分离

[试剂]

邻苯二酚、间苯二酚、氢醌和间苯三酚的1%的水溶液，四种酚等体积的混合物，展开剂为95:5:100苯-正丁醇-水（体积比），1%$FeCl_3$乙醇溶液

[步骤]

用上述方法准备好四条15cm的滤纸，每条滤纸上分别点上标准样品和混合样品的样点。待样点干燥后用展开剂展开。用1%三氯化铁的乙醇溶液喷雾，在红外灯下干燥。显色后测量R_f值，对照后确定混合物中的酚类化合物。

[思考题]

纸上层析属于吸附色谱还是分配色谱？

（复核：涂思龙）

3.9.4 气相色谱

气相色谱(Gas Liguid Chromatograph)简称GLC。在色谱的两相中用气相作为流动相的是气相色谱。根据固定相的状态不同，气相色谱又可以分为气-固色谱和气-液色谱两种。气-液色谱的固定相是吸附在小颗粒固体表面的高沸点液体，通常将这种固体称为载体；而把吸附在载体表面上的高沸点液体称为固定液。由于被分析样品中各组分在固定液中溶解度不同，从

而将混合物样品分离。因此，它是分配色谱的一种形式。气-固色谱的固定相是固体吸附剂如硅胶、氧化铝和分子筛等，主要利用不同组分在固定相表面吸附能力的差别而达到分离的目的。由于气-液色谱中固定液的种类繁多，因此它的应用范围比气-固色谱要更为广泛。

气相色谱是近几十年来迅速发展起来的一种新技术，它已广泛地应用于石油工业、有机合成、生物化学和环境监测中，特别适用于多组分混合物的分离，具有分离效率和灵敏度高及速度快的优点。但是对于不易挥发或对热不稳定的化合物，以及腐蚀性物质的分离还有其局限性。

1. 气相色谱的流程

常用的气相色谱仪是由色谱柱、检测器、气流控制系统、温度控制系统、进样系统和信号记录系统等部件所组成（图3.39)。

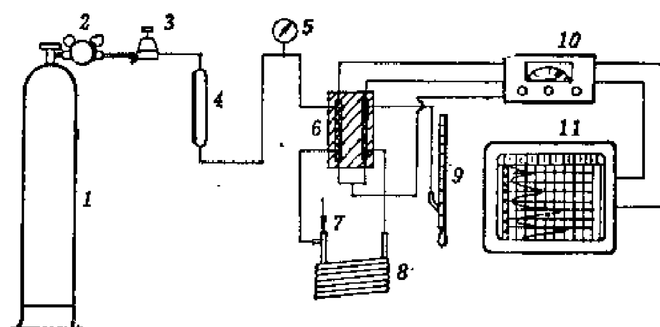


图 3.39 气相色谱流程

1—高压钢瓶；*2*—减压阀；*3*—精密调压阀；*4*—净化干燥管；*5*—压力表；*6*—热导池；*7*—进样器；*8*—色谱柱；*9*—皂膜流速计；*10*—测量电桥；*11*—记录仪

在测量时先将载气调节到所需流速，把进样室、色谱柱和检测器调节到操作温度，待仪器稳定后，用微量注射器进样，气化后的样品被载气带入色谱柱进行分离。分离后的单组分依次先后进入检测器，检测器的作用是将分离的每个组分按其浓度大小定量地转换成电信号，经放大后，最后在记录仪上记录下来。记录的色谱图纵坐标表示信号大小，横坐标表示时间。在相同的分析条件下，每一个组分从进样到出峰的时间都保持不变，因此可以进行定性分析。样品中每一组分的含量与峰的面积成正比，因此根据峰的面积大小也可以进行定量测定。

2. 简单原理

从上面介绍中，我们可以清楚地看出，色谱柱、检测器和记录仪是气相色谱的主要组成部分。下面分别对色谱柱和检测器进行简单的讨论。

（1）色谱柱　最常用的色谱柱是一根细长的玻璃管或金属管(内径3—6mm,长1—3m)，弯成U形或螺旋形，在柱中装满表面涂有固定液的载体。另一种是毛细管色谱柱，它是一根内径0.5—2mm的玻璃毛细管，内壁涂以固定液，长度可达几十米，用于复杂样品的快速分析。

分配色谱柱分离效能的高低，首先在于固定液的选择。在固定液中溶解各组分的挥发性依赖于它们之间的作用力，此作用力包括氢键的形成，偶极-偶极作用或络合物的形成等。根据

经验总结，要求固定液的结构、性质、极性与被分离的组分相似或相近，因此，对非极性组分一般选择非极性的角鲨烷、阿匹松（Apiezon）等作固定液。非极性固定液与被溶解的非极性组分之间的作用力弱，组分一般按沸点顺序分离，即低沸点组分首先流出。如样品是极性和非极性混合物，在沸点相同时，极性物质最先流出。对于中等极性的样品，选择中等极性的固定液如邻苯二甲酸二壬酯，组分基本上按沸点顺序分离，而沸点相同的极性物质后流出。含有强极性基团的组分一般选用强极性的固定液，β，β′-氧二丙腈等，组分主要按极性顺序分离，非极性物质首先流出。而对于能形成氢键的组分，例如一甲胺、二甲胺和三甲胺的混合物，在用三乙胺作固定液的色谱柱中，则按形成氢键的能力大小分离，三甲胺（不生成氢键）最先流出，最后流出的是一甲胺，刚好与沸点顺序相反。固定液的选择除考虑结构、性质和极性以外，它还必须具备热稳定性好，蒸气压低，在操作温度下应为液体等条件。目前固定液的种类很多，现将一些常用的固定液列于表3.7中。

表 3.7 常用固定液

固定液	英文名或缩写	最高使用温度 ℃	溶剂	分离对象
角鲨烷	Squalane	140	乙醚	分离一般烃类和非极性化合物
阿匹松L M	Apiezon L M	240—300 270—300	苯、氯仿	高沸点极性物质
甲基硅橡胶	SE-30	300	氯仿+丁醇(1:1)	高沸点，弱极性化合物，应用很广
甲基苯基硅油	DC-701 OV-17	350 160	丙酮	高沸点非极性和弱极性化合物，有机农药等
硅油 (Ⅰ)—(Ⅴ)	Silicone (Ⅰ)—(Ⅴ)	150—250	乙醚	热稳定性好，一般应用
邻苯二甲酸二丁酯 邻苯二甲酸二壬酯	Di-n-butyl Phthalate DOP	100 130	甲醇、乙醚	烃、醇、醛、酸和酯等各类有机化合物
聚乙二醇己二酸酯	PEGA	200(270)	氯仿	醇、酮、酯及饱和脂肪烃类
有机皂土-34	Bentone-34	180(230)	苯	分离醇、酚、芳烃和芳香族异构体
β,β′-氧二丙腈	β,β′-Oxydipropionitrile	100		分离芳烃及低级含氧化合物
聚乙二醇 300 600 1000 1500 4000 6000 20000	PEG 300 600 1000 1500 4000 6000 20000	60—225	乙醇、氯仿、丙酮	氢键型固定液，分离极性物质醇、醛、酮和脂肪酸酯，根据样品沸点不同选用相对分子质量不同的PEG

色谱柱中的载体一般要求表面积大，颗粒均匀，机械强度好，这样使固定液在载体表面形

成均匀液膜；与此同时对载体通常还需用酸洗、碱洗、釉化或硅烷化等处理来进行纯化，致使载体呈惰性。表3.8中列入目前国内常用的载体。

表 3.8 常用载体

载体代号		特点	用途
红色硅藻土型	6201 201 202	未加助熔剂，含少量Fe_2O_3，比表面4.0m²/g，平均孔径为1μm，柱效较高，强度较好，但活性中心较多	分离非极性和弱极性物质，不宜高温使用
	釉化载体	性能介于红色载体和白色载体之间	一般应用
	301 302		
白色硅藻土型	101 102 103 104	加助熔剂，含少量Na_2O和K_2O，比表面1.0 m²/g，平均孔径8—9μm，柱效较低，强度较小，但活性中心少	分析极性物质，能用于高温。它们的硅烷化载体可分析氢键型物质
非硅藻土型	701 702	聚四氟乙烯载体，高温下使用	分析含氟、极性和有腐蚀性化合物
	玻璃球载体	比表面0.02m²/g	低温分离高沸点物质
	GDX		分析二氧化碳、甲烷、乙烯、丙烯和水分

（2）检测器　气相色谱中应用的检测器种类很多，常用的有以下几种：

a．热导检测器　热导池的基本结构如图3.40，是由不锈钢或铜壳体装上一对钨丝组成，这两根钨丝长短、粗细应相同，电阻也应相同，即R_1等于R_2。在R_1一边通入载气作为"参比臂"，R_2一边通入由色谱柱出来的载气称"测量臂"，这种热导池称双臂热导池。R_1和R_2与固定电阻R_3和R_4连接成惠斯顿电桥如图3.41。当由色谱柱出来的载气中没有分离的组分流出时，电桥是平衡的，$R_1/R_2=R_4/R_3$，A，B两点没有信号输出。当分离的样品组分逐一进入测量臂时，由于组分的热导系数和载气不同，使臂内灼热钨丝的散热条件发生了变化，因而引起钨丝电阻的改变，这样使电桥的平衡破坏，在A，B二点就有电信号输出。

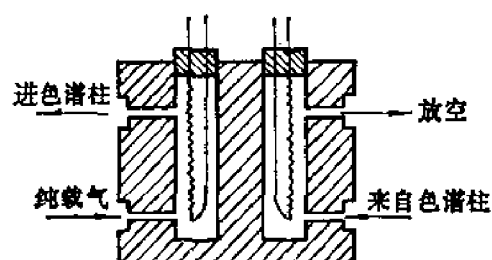


图 3.40 热导池基本结构

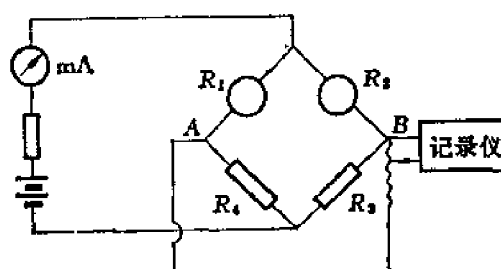


图 3.41 惠斯顿电桥线路

在用热导池为检测器的气相色谱中，通常用氮气或氢气作载气。实验证明，氢气的灵敏度比氮气高，有时也用灵敏度很高的氦气。

b．氢火焰电离检测器　它主要是一个离子室，离子室以氢火焰作为能源，在氢火焰附近设有收集极与发射极，在两极之间加有150V到350V的电压，形成一直流电（见图3.42）。当样品组分从色谱柱流出后，由载气携带，与氢气汇合，然后从喷口流出，并与进入离子室的空气相遇，在燃烧着的氢火焰高温作用下，样品组分被电离，形成正离子和电子（电离的程度与组分的性质和火焰的温度有关），在直流电场的作用下，正离子和电子各向极性相反的电极运动，从而产生微电流信号，利用微电流放大器测定离子流的强度。最后由记录仪进行记录，从记录纸上画出的色谱流出曲线，便可知道未知样品的组分及各组分在样品中的含量。

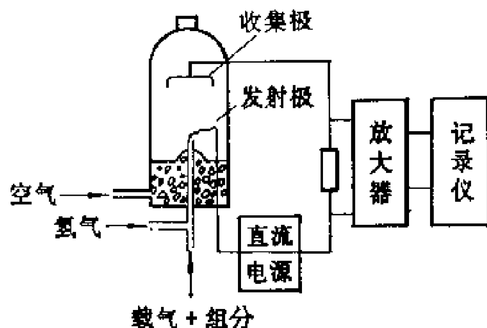


图 3.42　氢火焰电离检测器

这种检测器是利用有机化合物在氢火焰中的化学电离进行检测的，故称氢火焰电离检测器。氢火焰检测器的灵敏度比热导池高得多。

c．电子捕获检测器　这是一种高选择性、高灵敏度的检测器，尤其是对电负性强的组分灵敏度极高，但对一般组分，如烃类等，信号却极小，因此常用来测定含卤、硫、氮、磷的有机化合物、多环芳香族化合物和金属有机化合物等，特别适用于这些物质的痕量分析。我国生产的103型、SP-2306型等型号的色谱仪中都有这种检测器。

这种检测器是利用载气分子在电离室中被β射线电离而在电极之间形成一定的基始电流。当电负性物质分子进入电离室时，自由电子会被此物质分子捕获而使基始电流降低，产生信号。

3．操作步骤

先按照色谱仪说明书的流程图正确安装仪器，并衔接各管道和电器线路，然后按如下步骤进行：

（1）色谱柱的装制　称取载体质量的5%—25%的固定液溶于比载体体积稍多的低沸点溶（剂氯仿、苯、乙醚）中，然后将载体和固定液的溶液混合均匀，在不断搅拌下用红外灯加热，除去低沸点溶剂。再将涂好的填料在120℃恒温加热1—2h，这样制成的填料就可用来直接填装色谱柱。

取一根清洁而干燥的色谱柱管，将它的一端用玻璃毛塞住，在管的另一端放置一玻璃漏斗，在减压和不断振动下，加入上面制成的填料，色谱柱的装填必须紧密而均匀，待填料装满后，用玻璃毛再将开口一端塞好。

（2）仪器的稳定

a．用热导检测器测试　将装有填料的色谱柱末端经连接管接入热导池的测量臂进口部位，并将载气调节到所需流量。然后将色谱室和气化室的温度分别调节到操作温度，并将“放大器”的热导及氢焰转换开关置于“热导”上，打开电源开关，将桥路电流调节到操作所需的数值，并把衰减开关置于一定数值，约0.5h后，接通记录仪电源，调节热导的“平衡”调节

器和“调零”调节器，使记录仪的指针在零位上，待基线稳定后，即可进行样品的测试工作。

b．用氢火焰电离检测器测试　将色谱柱末端经连接管接入氢火焰离子室的进口部位，并调节载气流量，然后将色谱室、气化室和氢火焰离子室分别调节到所需温度。再将“放大器”的热导及氢焰转换开关放置在“氢焰”上，打开电源开关，稍等片刻后再打开记录仪电源开关，将“灵敏度选择”开关和衰减开关置于所需位置，把“基始电流补偿”电位器按逆时针方向旋到底，调节“零调”使记录仪指针指示在零处。待基线稳定后，调节空气流量为300—800mL/min，氢气流量为25—35mL/min，在流量稳定的条件下，可以开始点火，将引燃开关拨到“点火”处，约10 s后就把开关扳下，这时若记录仪突然出现较大信号，则说明氢火焰已点燃。再调节基始电流补偿电位器，使指针指示在零位上，然后进行样品分析。

4．气相色谱分析

（1）定性分析　利用保留值进行定性分析是气相色谱中最方便最常用的方法。图3.43为三组分混合物的气相色谱图。当每一组分从柱中洗脱出来时，在色谱图上就出现一个峰，当空气随试样进去后，由于空气挥发性高，它就和载气一样，最先通过色谱柱，故第一个峰为空气峰。从试样注入到第一个信号的最高点时所经过的时间称为某一组分的保留时间，例如图中A_1组分的保留时间用T_R表示为3.6min。在色谱条件相同的条件下，一个化合物的保留时间是一个特定常数，无论这个化合物是以纯的组分或以混合物注入，这个值不变。因而保留值可用于化合物的定性鉴定。

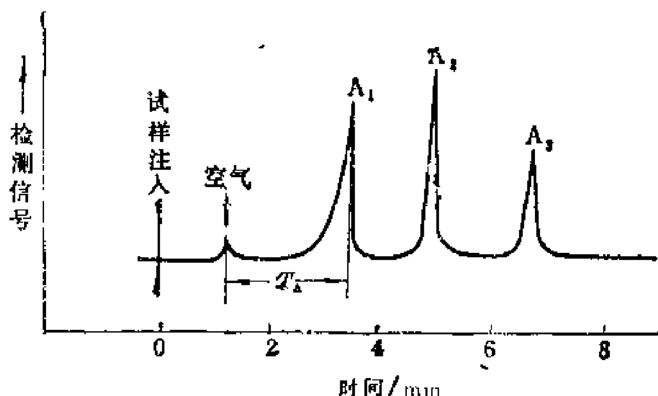


图 3.43　三组分混合物的气相色谱图

利用保留值鉴定未知物时，由于许多有机物有相同的沸点，许多在特定的色谱条件下具有相同的保留时间，因而不能完全肯定它们为同一化合物。为了准确地鉴定未知物，必须至少用两种以上极性不同的固定液进行分析，如果未知物和已知物都有相同的保留时间，说明是同一化合物，如果在两种固定液的情况下都只出现一个峰，通常可认为该物质是单一的。如果未知物和已知物在同相的色谱条件下，在任意一种注上保留时间不同(±3%)，则可认为是不同的化合物。

（2）定量分析　色谱分析也是定量分析少量挥发物的有力工具。在一定范围内色谱峰的面积(A)与分析试样组分的含量(m)呈线性关系，即

$$h_i f_i = m_i \quad 或 \quad A_i f_i = c_i$$

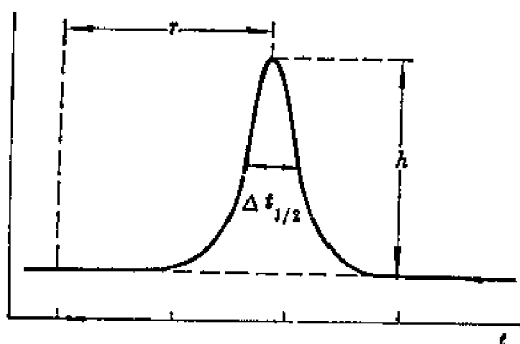


图 3.44 峰面积的测量

h_i 代表 i 组分的峰高，A_i为 i 组分的峰面积，f_i为校正因子（或比例因子），c_i为 i 组分的浓度或含量。所以要进行色谱定量分析，首先要准确地测出峰高或峰面积，并知道校正因子，才能把峰面积换算成该物质的浓度或含量。较先进的色谱仪均配有电子积分仪，可把色谱图上各组分的峰面积和保留值记录下来。

峰面积的测定方法有几种，其中最简便的是峰高乘以半高宽（见图3.44）。

$$A = h \cdot \Delta t_{1/2}$$

式中 h 代表峰高；$\Delta t_{1/2}$为峰高一半处的宽度。这样测定的峰面积为实际峰面积的0.94，但在做相对计算时不影响定量结果。

由于试样中各组分的性质差别较大，因面检测器对同样数量不同种类化合物的相对指示信号有差异，因面定量分析时引入校正因子f_i。由于绝对校正因子不易测定，实际工作中多采用相对校正因子f'_i。

$$f'_i = \frac{f_i}{f_s} = \frac{A_s c_i}{A_i c_s}$$

只要知道待测物质与基准物质的浓度（c_i，c_s），分别测定相应的峰面积，即可求出相对校正因子。

归一法是先测定样品各组分的峰面积和相对校正因子，然后按下式计算各组分的百分含量：

$$x\% = \frac{A_i f'_i}{f'_1 A_1 + f'_2 A_2 + f'_3 A_3 + \cdots} \times 100\%$$

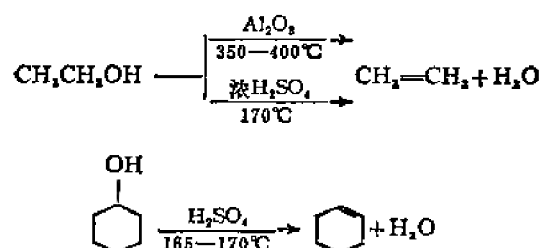
式中A_1，A_2和A_3…分别为样品各组分的峰面积；f'_1，f'_2和f'_3…分别为各组分的相对校正因子。

第四部分　有机化合物的制备与反应

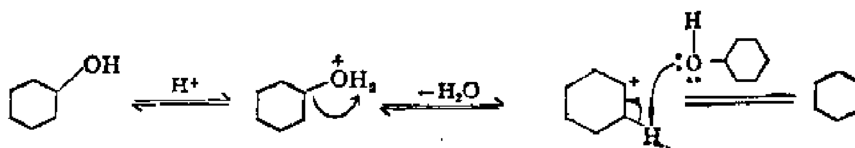
4.1　烯烃的制备

相对分子质量低的烯烃如乙烯、丙烯和丁二烯是合成材料工业的基本原料，由石油裂解经分离提纯得到。实验室制备烯烃主要采用醇的脱水及卤代烷脱卤化氢两种方法。

醇的脱水可用氧化铝或分子筛在高温(350—400℃)进行催化脱水，也可用酸催化脱水的方法，常用的脱水剂有硫酸、磷酸、对甲苯磺酸及硫酸氢钾等。



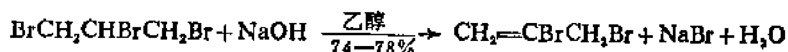
实验室小量制备通常采用醇酸催化脱水的方法。一般认为，这是一个通过碳正离子中间体进行的单分子消去反应(E1)。



醇的脱水作用随醇的结构不同而有所不同。其反应速率为：叔醇＞仲醇＞伯醇。叔醇在较低的温度下即可失水。整个反应是可逆的，为了促使反应完成，必须不断地把生成的沸点较低的烯烃蒸出。由于高浓度的酸会导致烯烃的聚合、醇分子间的失水及碳架的重排，因此，醇酸催化脱水反应中常伴有副产物——烯烃的聚合物和醚的生成。

当有可能生成两种以上的烯烃时，反应取向服从Zaytzeff规则，主要生成双键上连有较多取代基的烯烃。

卤代烷与碱的溶液作用脱卤化氢，也是实验室用来制备烯烃的方法。例如：

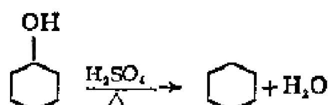


常用的碱有氢氧化钠、氢氧化钾等。一般认为，这是一个双分子的消去反应(E2)。与醇脱水反应一样，当有可能生成两种以上烯烃时，反应遵循Zaytzeff规则。由于存在与之竞争的取代反应，副产物分别是醇和醚等。

实验一 环己烯

(cyclohexene)

［反应式］



［试剂］

15.0g(15.6mL，0.15mol)环己醇，1mL浓硫酸，食盐，无水氯化钙，5%碳酸钠水溶液

［步骤］

在50mL干燥的圆底烧瓶中加入15g环己醇、1mL浓硫酸[1]和几粒沸石，充分摇振使之混合均匀[2]。烧瓶上装一短的分馏柱（见第三部分图3.22），接上冷凝管，接受瓶浸在冷水中冷却。将烧瓶在石棉网上用小火缓缓加热至沸，控制分馏柱顶部的馏出温度不超过90℃[3]，馏出液为带水的混浊液。至无液体蒸出时，可把火加大，当烧瓶中只剩下很少量残液并出现阵阵白雾时，即可停止蒸馏。全部蒸馏时间约需1h左右。

馏出液用食盐饱和，然后加3—4mL5%的碳酸钠溶液中和微量的酸。将液体转入分液漏斗中，摇振后静置分层，分出有机相（哪一层？如何取出？），用1—2g无水氯化钙干燥[4]。待溶液清亮透明后，滤入蒸馏瓶中，加入几粒沸石后用水浴蒸馏[5]，收集80—85℃的馏分于一已称量的小锥形瓶中。若蒸出产物混浊，必须重新干燥后再蒸馏。产量7—8g。

纯粹环己烯的沸点为82.98℃，折光率n_D^{20}1.4465。

本实验约需4h。

［注释］

（1）本实验也可用3mL85%的磷酸代替浓硫酸作脱水剂，其余步骤相同。

（2）环己醇在常温下是粘稠液体（mp24℃），若用量筒量取时，应注意转移中的损失。环己醇与浓硫酸应充分混合，否则在加热过程中会局部炭化。

（3）最好用简易空气浴，即将烧瓶底部向上移动，稍微离开石棉网进行加热，使蒸馏瓶受热均匀。由于反应中环己烯与水形成共沸物（沸点70.8℃，含水10%）；环己醇与环己烯形成共沸物（沸点64.9℃，含环己醇30.5%）；环己醇与水形成共沸物（沸点97.8℃，含水80%）。因此，在加热时温度不可过高，蒸馏速度不宜太快，以减少未作用的环己醇蒸出。

（4）水层应尽可能分离完全，否则将增加无水氯化钙的用量，使产物更多地被干燥剂吸附而招致损失。这里用无水氯化钙干燥较适宜，因它还可除去少量环己醇（生成醇与氯化钙的配合物）。

（5）产品是否清亮透明，是衡量产品是否合格的外观标准。因此在蒸馏已干燥的产物时，所用蒸馏仪器都应充分干燥。

［思考题］

（1）在粗制环已烯中，加入食盐使水层饱和的目的何在？

（2）在蒸馏终止前，出现的阵阵白雾是什么？

（3）写出无水氯化钙吸水后的化学变化方程式，为什么蒸馏前一定要将它过滤掉？

（4）写出下列醇与浓硫酸进行脱水的产物。

①3-甲基-1-丁醇；②3-甲基-2-丁醇；③3,3-二甲基-2-丁醇。

（复核：王清廉，蒋继宗）

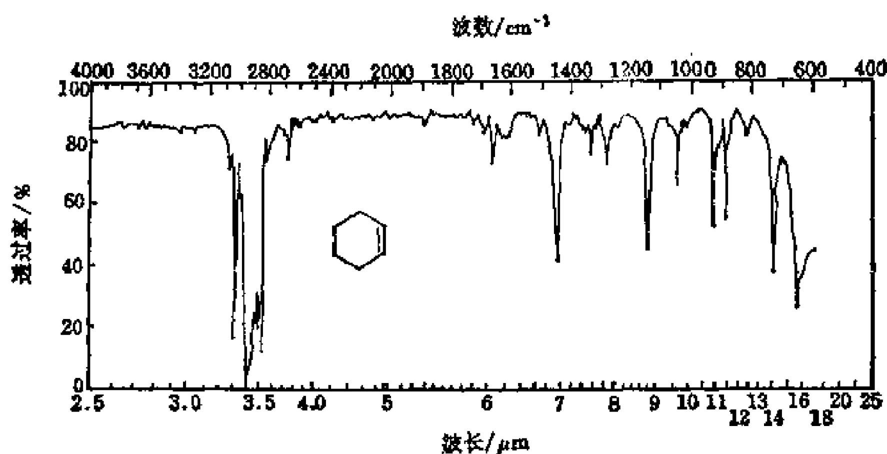


图 4.1 环己烯的红外光谱图

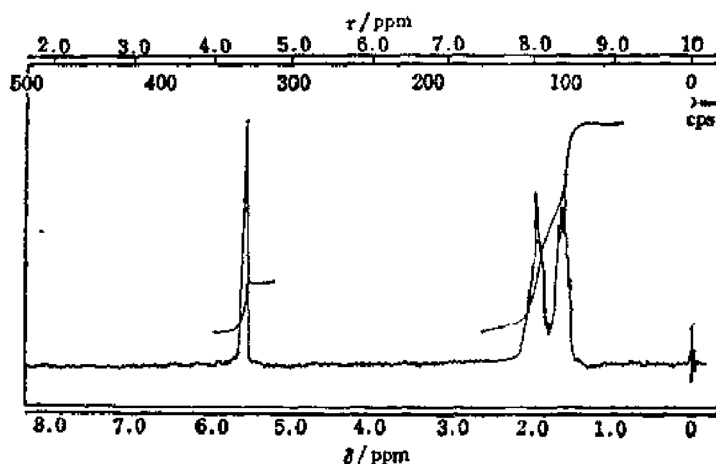


图 4.2 环己烯的核磁共振谱图

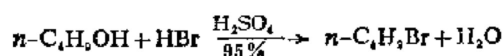
4.2 卤代烃的制备

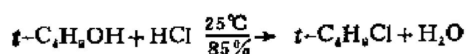
卤代烃是一类重要的有机合成中间体。通过卤代烷的亲核取代反应，能制备多种有用的化合物，如腈、胺、醚等。在无水乙醚中，卤代烃与金属镁作用制备的Grignard试剂，可以和醛、酮、酯等羰基化合物及二氧化碳反应，用来制备不同结构的醇和羧酸。多卤代物是实验室常用的有机溶剂。

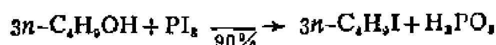
根据与卤素所连的烃基的结构，卤代烃可分为卤代烷、卤代烯和芳香族卤代物。

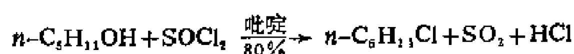
1．卤代烷

卤代烷可通过多种方法和试剂进行制备。烷烃的自由基卤化和烯烃与氢卤酸的亲电加成反应，因产生异构体的混合物而难以分离。实验室制备卤代烷最常用的方法是将结构对应的醇通过亲核取代反应转变为卤代物，常用的试剂有氢卤酸、三卤化磷和氯化亚砜。例如：

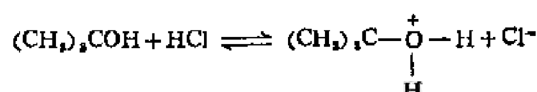


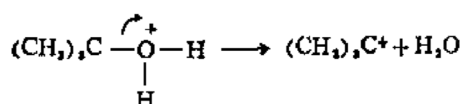




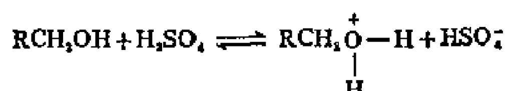


醇与氢卤酸的反应是制备卤代烷最方便的方法，根据醇的结构不同，反应存在着两种不同的机理，叔醇按S_N1机理，伯醇则主要按S_N2机理进行。











酸的作用主要是促使醇首先质子化，将较难离去的基团OH转变成较易离去的基团H_2O，加快反应速率。

需要指出，消去反应与取代反应是同时存在的竞争反应，对于仲醇，还可能存在着分子重排反应。因此，针对不同的反应对象，可能存在着醚、烯烃或重排的副产物。

醇与氢卤酸反应的难易随所用的醇的结构与氢卤酸不同而有所不同。反应的活性次序为：叔醇＞仲醇＞伯醇，HI＞HBr＞HCl。

叔醇在无催化剂存在下，室温即可与氢卤酸进行反应；仲醇需温热及酸催化以加速反应；伯醇则需要更剧烈的反应条件及更强的催化剂。

醇转变为溴化物也可用溴化钠及过量的浓硫酸代替氢溴酸。



但这种方法不适于制备相对分子质量较大的溴化物，因高浓度的盐降低了醇在反应介质中的溶解度。相对分子质量较大的溴化物可通过醇与干燥的溴化氢气体在无溶剂条件下加热制备，通过三溴化磷与醇作用也是有效的方法。

氯化物常用溶有二氯化锌的浓盐酸与伯醇和仲醇作用来制备，伯醇则需与用二氯化锌饱和的浓盐酸一起加热。氯化亚砜也是实验室制备氯化物的良好试剂，它具有无副反应、产率及纯度高及便于提纯等优点。

碘化物很容易由醇与氢碘酸反应来制备，更经济的方法是用碘和磷（三碘化磷）与醇作

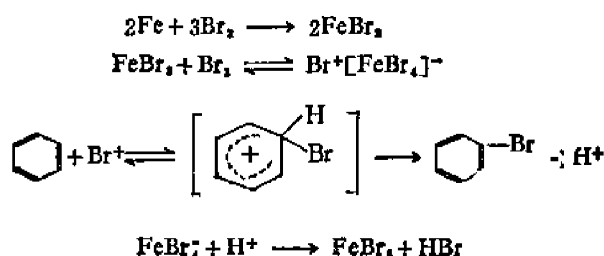
用，也可以用相应的氯化物或溴化物与碘化钠在丙酮溶液中发生卤素交换反应。由于有更便宜和易得的氯化物和溴化物，一般在合成中很少用到碘化物，然而液态的碘甲烷由于操作方便却是相应的氯甲烷和溴甲烷很难代替的，卤甲烷的沸点是：氯甲烷－24℃；溴甲烷5℃；碘甲烷43℃。

2. 芳香族卤代物

芳香族卤代物是指卤素直接与苯环相连接的化合物。它可以通过苯或取代苯在 Lewis酸的催化下与卤素发生亲电取代反应来进行制备。

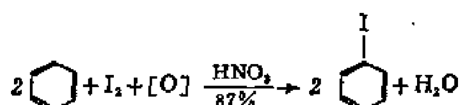


常用的催化剂有三卤化铁、三氯化铝等。由于无水溴化铁极易吸水，不便保存，实验中通常用铁屑作催化剂，后者与溴在反应中产生溴化铁。整个取代反应的历程是：



苯的溴化反应是一个放热反应，实际操作中，为了避免反应过于剧烈，减少副产物二溴苯的生成，通常使用过量的苯并将溴慢慢滴加到苯中，增大溴的比例有利于二溴苯的生成。水的存在很容易使溴化铁水解，使反应难于进行，所以反应时所用试剂和仪器均应是无水和干燥的。为了避免卤素与苯环的加成，反应应该避光进行。

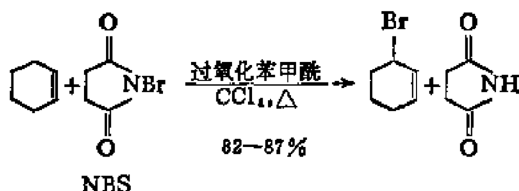
氯苯也可用类似的方法制备，碘苯只有在氧化剂存在下，反应才能顺利进行。



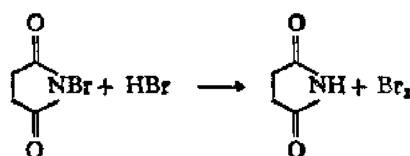
芳香族卤化物也可通过重氮盐间接制备。

3. 卤素对烯丙型及苯甲型化合物α-H的取代

实验室制备烯丙型和α-溴代烷基苯可以用N-溴代丁二酰亚胺（简称NBS）作试剂进行，例如：



这是一个通过光照或加过氧化物引发的自由基反应。NBS在反应混合物中微量的酸性杂质或湿气存在下分解而产生的低浓度的溴是溴化试剂。



通常用非极性的四氯化碳作为反应溶剂。NBS在四氯化碳中溶解度极小且比四氯化碳重，沉在溶液下面，随着反应进行，NBS逐渐消失，生成的丁二酰亚胺也不溶于四氯化碳但比四氯化碳轻，浮在溶液上面，反应完毕后可以过滤回收。

4．二卤化物

烯烃在液态或溶液中很容易与卤素（氯或溴）加成生成二卤化物，反应不需要催化剂或光照，常温下即可迅速而定量地完成。这个反应不仅可以用来制备邻二卤代物，也可以用于烯烃的定性检验和双键的定量测定。

实验二　溴　乙　烷
(ethyl brimide)

［反应式］

主反应：



$$NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + NaHSO_4$$



$$CH_3CH_2OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2Br + H_2O$$

副反应：



$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$



$$2HBr + H_2SO_4(浓) \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

［试剂］

7.6g(10mL，0.163mol)95%乙醇，15g(0.15mol)无水溴化钠，浓硫酸

［步骤］

在100mL圆底烧瓶中，放入10mL95%乙醇及9mL水[1]。在不断旋摇和冷水冷却下，慢慢加入19mL浓硫酸。冷至室温后，加入15g研细的溴化钠[2]及几粒沸石，装上蒸馏头、冷凝管和温度计作蒸馏装置[3]。接受器内放入少量冷水并浸入冷水浴中，接引管末端则浸没在接受器的冷水中[4]。

在石棉网上用小火[5]加热烧瓶，约30min后慢慢加大火焰，直至无油状物馏出为止[6]。

将馏出物倒入分液漏斗中，分出有机层[7]（哪一层?），置于50mL干燥的锥形瓶里。将锥形瓶浸于冰水浴，在旋摇下用滴管慢慢滴加约5mL浓硫酸[8]。用干燥的分液漏斗分去硫酸液，溴乙烷倒入（如何倒法？）25mL蒸馏瓶中，加入几粒沸石，用水浴加热进行蒸馏。将已称重的干燥锥形瓶作接受器，并浸入冰水浴中冷却。收集34—40℃的馏分[9]，产量约11g。

纯粹溴乙烷的沸点为38.40℃，折光率n_D^{20}1.4239。

本实验约需4h。

[注释]

（1）加少量水可防止反应进行时发生大量泡沫，减少副产物乙醚的生成和避免氢溴酸的挥发。

（2）用相当量的$NaBr \cdot 2H_2O$或KBr代替均可，但后者价格较贵。

（3）由于溴乙烷的沸点较低，为使冷凝充分，必须选用效果较好的冷凝管，装置的各接头处要求严密不漏气。

（4）溴乙烷在水中的溶解度甚小（1:100），在低温时又不与水作用。为了减少其挥发，常在接受器内预盛冷水，并使接液管的末端稍微浸入水中。

（5）蒸馏速度宜慢，否则蒸气来不及冷却而逸失；而且在开始加热时，常有很多泡沫发生，若加热太烈，会使反应物冲出。

（6）馏出液由浑浊变成澄清时，表示已经蒸完。拆除热源前，应先将接受器与接液管离开，以防倒吸。稍冷后，将瓶内物趁热倒出，以免硫酸氢钠等冷后结块，不易倒出。

（7）尽可能将水分净，否则当用浓硫酸洗涤时会产生热量而使产物挥发损失。

（8）加浓硫酸可除去乙醚、乙醇及水等杂质。为防止产物挥发，应在冷却下操作。

（9）当洗涤不够时，馏分中仍可能含极少量水及乙醇，它们与溴乙烷分别形成共沸物（溴乙烷-水，沸点37℃，含水约1%；溴乙烷-乙醇，沸点37℃，含醇3%）。

[思考题]

（1）在本实验中，哪一种原料是过量的？为什么反应物间的配比不是1:1？在计算产率时，选用何种原料作为根据？

（2）浓硫酸洗涤的目的何在？

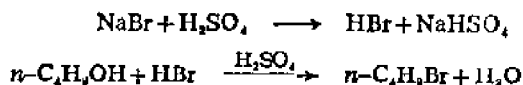
（3）为了减少溴乙烷的挥发损失，本实验中采取了哪些措施？

（复核：沈凤嘉，王清康）

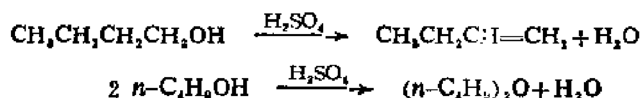
实验三 正溴丁烷
(*n*-butyl brimide)

[反应式]

主反应：



副反应：



[试剂]

7.4g（9.2mL，0.10mol）正丁醇，13g（约0.13mol）无水溴化钠，浓硫酸，饱和碳酸氢钠溶液，无水氯化钙

[步骤]

在100mL圆底烧瓶上安装回流冷凝管，冷凝管的上口接一气体吸收装置[见图1.6(2)]，

用5%的氢氧化钠溶液作吸收剂。

在圆底烧瓶中加入10mL水，并小心地加入14mL浓硫酸，混合均匀后冷至室温。再依次加入9.2mL正丁醇和13g溴化钠[1]，充分摇振后加入几粒沸石，连上气体吸收装置。将烧瓶置于石棉网上用小火加热至沸，调节火焰使反应物保持沸腾而又平稳地回流，并时加摇动烧瓶促使反应完成。由于无机盐水溶液有较大的相对密度，不久会分出上层液体即是正溴丁烷。回流约需30—40min（反应周期延长1h仅增加1—2%的产量）。待反应液冷却后，移去冷凝管，加上蒸馏弯头，改为蒸馏装置，蒸出粗产物正溴丁烷[2]。

将馏出液移至分液漏斗中，加入等体积的水洗涤[3]（产物在上层还是下层?）。产物转入另一干燥的分液漏斗中，用等体积的浓硫酸洗涤[4]。尽量分去硫酸层（哪一层?）。有机相依次用等体积的水、饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤后转入干燥的锥形瓶中。用1—2g黄豆粒大小的无水氯化钙干燥，间歇摇动锥形瓶，直至液体清亮为止。

将干燥好的产物过滤到蒸馏瓶中，在石棉网上加热蒸馏，收集99—103℃的馏分[5]，产量7—8g。

纯粹正溴丁烷的沸点为101.6℃，折光率n_D^{20}1.4399。

本实验约需6h。

［注释］

（1）如用含结晶水的溴化钠($NaBr \cdot 2H_2O$)，可按物质的量换算，并酌减水量。

（2）正溴丁烷是否蒸完，可从下列几方面判断：

① 馏出液是否由浑浊变为澄清；

② 反应瓶上层油层是否消失；

③ 取一试管收集几滴馏出液，加水摇动，观察有无油珠出现。如无，表示馏出液中已无有机物，蒸馏完成。蒸馏不溶于水的有机物时，常可用此法检验。

（3）如水洗后产物尚呈红色，是由于浓硫酸的氧化作用生成游离溴的缘故，可加入几毫升饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤除去。



$$2NaBr + 3H_2SO_4(浓) \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O + 2NaHSO_4$$



$$Br_2 + 3NaHSO_3 \longrightarrow 2NaBr + NaHSO_4 + 2SO_2 + H_2O$$

（4）浓硫酸能溶解存在于粗产物中的少量未反应的正丁醇及副产物正丁醚等杂质。因为在以后的蒸馏中，由于正丁醇和正溴丁烷可形成共沸物（沸点98.6℃，含正丁醇13%）而难以除去。

（5）本实验制备的正溴丁烷经气相色谱分析，均含有1—2%的2-溴丁烷。制备时如回流时间较长，2-溴丁烷的含量较高，但回流到一定时间后，2-溴丁烷的量就不再增加。2-溴丁烷的生成可能是由于在酸性介质中，反应也会部分以S_N1机制进行的结果。

［思考题］

（1）本实验中硫酸的作用是什么？硫酸的用量和浓度过大或过小有什么不好？

（2）反应后的粗产物中含有哪些杂质？各步洗涤的目的何在？

（3）用分液漏斗洗涤产物时，正溴丁烷时而在上层，时而在下层，如不知道产物的密度时，可用什么简便的方法加以判别？

（4）为什么用饱和的碳酸氢钠溶液洗涤前先要用水洗一次？

（5）用分液漏斗洗涤产物时，为什么摇动后要及时放气？应如何操作？

（复核：沈凤嘉，王清廉）

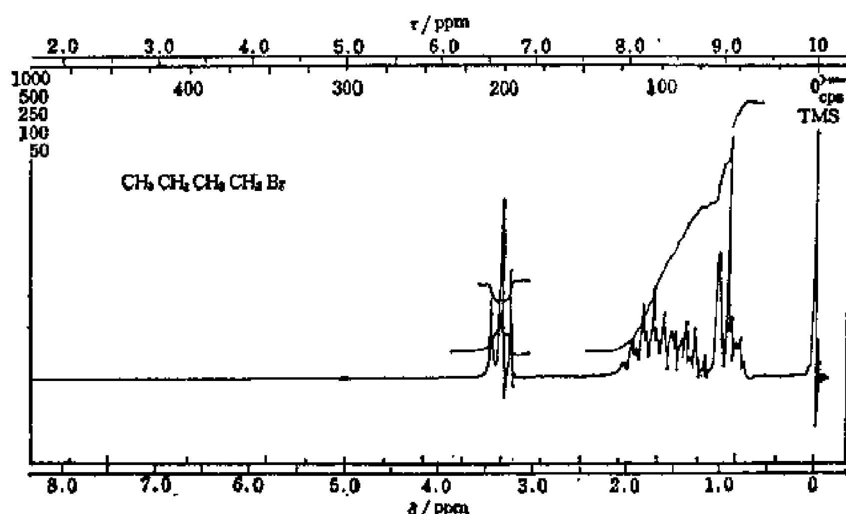
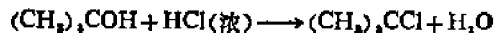


图 4.3 正溴丁烷的核磁共振谱图

实验四 叔丁基氯
(*t*-butyl chloride)

[反应式]



$$(CH_3)_3COH + HCl(浓) \longrightarrow (CH_3)_3CCl + H_2O$$

[试剂]

7.4 g (9.5mL, 0.1mol) 叔丁醇(1)，25mL浓盐酸，5%碳酸氢钠溶液，无水氯化钙

[步骤]

在125mL分液漏斗中，放置9.5mL叔丁醇(2)和25mL浓盐酸。先勿塞住漏斗，轻轻旋摇1min，然后将漏斗塞紧，翻转后摇振2—3min。注意及时打开活塞放气，以免漏斗内压力过大，使反应物喷出。静置分层后分出有机相，依次用等体积的水、5%碳酸氢钠溶液、水洗涤。用碳酸氢钠溶液洗涤时，要小心操作，注意及时放气。产物经无水氯化钙干燥后，滤入蒸馏瓶中，在水浴上蒸馏。接受瓶用冰水浴冷却，收集48—52℃馏分，产量约7 g。

纯粹叔丁基氯的沸点为52℃，折光率为n_D^{20}1.3877。

本实验约需2—3 h。

[注解]

(1) 如需替换，可用8.8 g 叔戊醇代替叔丁醇，收集79—84℃馏分，其余步骤相同。

(2) 叔丁醇的熔点为25℃，如果呈固体，需在温水中温热融化后取用。

[思考题]

(1) 洗涤粗产物时，如果碳酸氢钠溶液浓度过高、洗涤时间过长有什么不好？

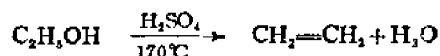
(2) 本实验中未反应的叔丁醇如何除去？

（复核：王清廉，曹小平）

实验五　1,2-二溴乙烷
(1,2-dibromoethane)

1,2-二溴乙烷为无色具有不愉快甜味的液体，用作有机合成及熏蒸消毒的溶剂及医药和有机合成的中间体，也可用作汽油抗爆剂的添加剂。

［反应式］



$$C_2H_5OH \xrightarrow[170℃]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$



$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2Br$$

在生成乙烯的过程中，浓硫酸既是脱水剂，又是氧化剂，因此反应过程中还伴有乙醇被氧化的副反应，生成二氧化碳、二氧化硫等气体。二氧化硫能与溴发生反应：



$$Br_2 + 2H_2O + SO_2 \longrightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

所以生成的乙烯先要经过氢氧化钠溶液洗涤，以除去这些酸性的气体杂质。

反应完毕，粗产物中杂有少量未反应的溴，可以用水和氢氧化钠溶液洗涤除去。



$$3Br_2 + 6OH^- \longrightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$$

［试剂］

16g (5.2mL, 0.1mol) 溴，20mL乙醇，浓硫酸，5%和10%氢氧化钠溶液

［步骤］

按图4.4装置仪器。

250mL三颈瓶A为乙烯发生器，瓶内加入10g干净粗砂，以免加热产生乙烯时出现泡沫，影响反应进行。瓶的左边侧口插入温度计于反应液中，中间口装上恒压漏斗（使反应系统与漏斗的压力相平衡，漏斗内的液体借重力滴下），另一侧口通过乙烯出口玻管与安全瓶B相连，安全瓶为250mL吸滤瓶，内盛少量水，一根长玻璃管插到水面以下，如发现玻管内水柱上升很

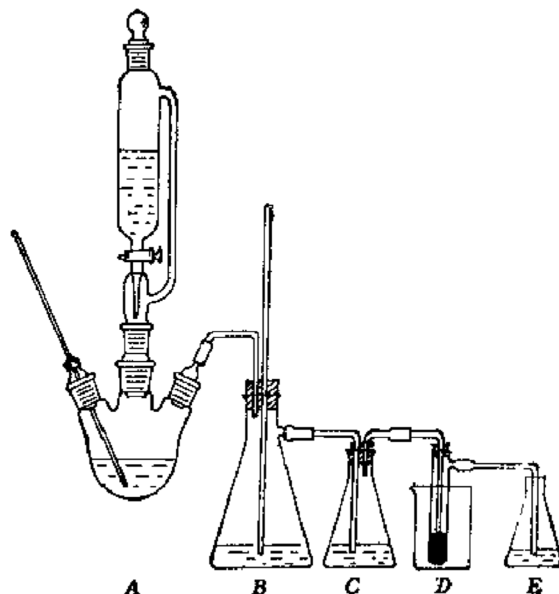


图 4.4　制备1,2-二溴乙烷装置

高甚至喷出时，应停止反应，检查系统是否堵塞。C是洗气瓶，为250mL锥形瓶，内装80mL 5%氢氧化钠溶液，以吸收乙烯中的酸气。吸滤管D是反应管，内装16g溴[1]，上面覆盖3—5mL水，以减少溴的挥发，管外用冷水冷却。E为吸收瓶，内装50mL 5%的氢氧化钠溶液，以吸收被气体带出的少量溴。仪器连接部分务求紧密，反应管前的所有瓶口，必须使用橡皮塞[2]。

仪器装置完毕经检查无误后，在冰水浴冷却下将40mL浓硫酸慢慢加到20mL95%乙醇中，混合均匀后取出10mL加到三颈瓶A中，剩余部分倒入滴液漏斗中，关好活塞。加热前，先切断C与D的连接处，待温度上升到约120℃时，此时，系统内大部分空气已被排除，然后连接C与D，当瓶内反应物温度升至170℃左右，即有乙烯生成，安全管中水柱升至一定高度。调节火焰使反应液温度保持在180℃左右，并从漏斗慢慢滴加乙醇-硫酸混合液，产生的乙烯被溴吸收。实验要求产生的乙烯气体连续而均匀地通入装有溴的支管试管。如果滴加速度过快使产生的乙烯来不及被溴吸收而跑掉，同时带走一些溴进入瓶E，会造成溴的损失并消耗过多的乙醇-硫酸液。当溴的颜色全部褪掉时，反应即告结束[3]。先拆下反应管C，然后停止加热(为什么?)，将产物转入分液漏斗中，依次用等体积的水、10%氢氧化钠溶液洗涤，然后再用等体积的水洗两次。产品放入一干燥的锥形瓶中，加适量无水氯化钙干燥。待溶液清亮后，蒸馏收集129—133℃馏分，产量10—12g。

纯粹1,2-二溴乙烷的的沸点为131.36℃，折光率n_D^{20}1.5387。

本实验约需6—8h。

[注释]

(1) 溴为剧毒、强腐蚀性药品，在取用时应特别小心！取溴操作必须在通风橱中进行，带防护眼镜及橡皮手套，并注意不要吸入溴的蒸气。如不慎被溴灼伤皮肤时，应立即用稀乙醇洗或多量甘油按摩，然后涂以硼酸凡士林。

量取溴的一个简便方法是：先将溴加到放在铁圈上的分液漏斗中，然后根据需要的量滴到量筒中；或将溴先加到滴定管中，后根据需要的量滴到量筒中。

(2) 仪器连接是否紧密，这是本实验成败的关键。不得有漏气处，否则就无足够压力使乙烯通入反应管内，并且给定的乙醇-硫酸混合液就不足以使溴褪色，必须补充。

(3) 反应进行到后期时，吸滤管的冷却温度最好不要太低，因1,2-二溴乙烷的凝固点为9℃。

[思考题]

(1) 为什么将乙烯通入反应管之前需将系统内大部分空气排出?

(2) 本实验中的恒压漏斗、安全瓶、洗涤瓶和吸收瓶各有什么作用?

(3) 在本实验中，下列现象对二溴乙烷的产率有何影响?

① 盛溴的抽滤管变得太热。

② 乙烯通过溴液时很迅速地鼓泡。

③ 仪器装置不严密带有隙缝。

④ 干燥后的产物未经过滤去干燥剂而直接进行蒸馏。

(复核：蒋继宗，蔡关兴)

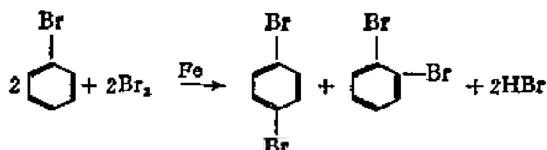
实验六 溴　苯
(bromobenzene)

［反应式］

主反应：



副反应：



苯的溴化反应主要副产物是对二溴苯。苯、溴苯（沸点156℃）和对二溴苯（沸点220℃）沸点虽相差较大，但通过一次普通蒸馏仍很难分开，故最初收集的馏分范围较宽。蒸去溴苯后的残液经乙醇重结晶后得对二溴苯。

溴苯和对二溴苯都用作有机合成的中间体。

［试剂］

16g（5.2mL，0.1mol）溴，10g（11.5mL，0.13mol）无水苯，0.3g铁屑，10%氢氧化钠溶液，95%乙醇，无水氯化钙

［步骤］

在250mL三颈瓶上，分别装置冷凝管和滴液漏斗，另一口用塞子塞紧，冷凝管上端连溴化氢气体吸收装置（见图1.8）[1]。

在三颈瓶内加入11.5mL无水苯和0.3g铁屑，滴液漏斗中加入5.2mL溴[2]。向三颈瓶中先滴入1mL溴，不要摇动，片刻诱导期后，反应即开始（必要时可用水浴温热），可观察到有溴化氢气体放出。慢慢滴加其余的溴，加入速度以维持反应物微沸[3]为宜，约30min加完，并时加摇动。加完溴后，再在70—80℃的水浴上加热15min，至冷凝管中无溴的红色蒸气并且几乎无溴化氢气体逸出为止。

向反应瓶内加入30mL水[4]，摇振后抽滤除去少量铁屑。粗产物转入分液漏斗分去水层，依次用10mL 10%氢氧化钠溶液[5]、50mL水洗涤。经无水氯化钙干燥后，用水浴先蒸去苯。然后在石棉网上用小火加热，当温度上升至135℃时，换上空气冷凝管进行蒸馏，收集145—170℃之间的馏分。将此馏分再蒸一次，收集154—160℃的馏分[6]，溴苯产量约8—10g。

将第一次蒸馏的残液趁热倒在表面皿上，凝固后用滤纸吸收邻二溴苯（熔点7.1℃）后，将固体置于25mL锥形瓶中，在热水浴加热下滴加95%乙醇，直至固体全部溶解后再多加0.5—1mL乙醇（约需5mL）。稍冷后，加入少许活性炭（约0.5g），在水浴温热后用折叠滤纸过滤。滤液冷却后即有片状晶体析出。用玻璃钉漏斗和吸滤管抽气过滤，得约0.5g对二溴苯。产物干燥后测熔点。纯粹对二溴苯的熔点为87.33℃。

纯粹溴苯的沸点为156℃，折光率n_D^{20}1.5597。

本实验约需6h。

[注释]

(1) 实验仪器必须干燥，否则反应开始很慢，甚至不起反应。实验开始前应检查仪器装置是否严密，滴液漏斗必须重新涂好凡士林。

(2) 见实验五1,2-二溴乙烷注释(1)。

(3) 溴加入速度过快则反应剧烈，二溴苯产量增加，同时由于较多的溴和苯随溴化氢逸出而降低溴苯产量。

(4) 水洗涤主要是除去三溴化铁、溴化氢及部分溴，如未洗涤完全，则用氢氧化钠溶液洗涤时，会产生胶状的氢氧化铁沉淀，难以分层清楚。

(5) 由于溴在水中溶解度不大，需用氢氧化钠溶液将其洗去，其反应式如下：



$$3Br_2+6NaOH \longrightarrow 5NaBr+NaBrO_3+3H_2O$$

(6) 二次蒸馏可除去夹杂的少量苯，得到较纯的溴苯。

[思考题]

(1) 为什么本实验所用仪器和试剂必须干燥，水分对反应有何影响？

(2) 在制备溴苯时，哪种试剂是过量的，为什么？应采取哪些措施减少对二溴苯的生成？

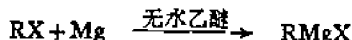
(复核：沈凤嘉，王清廉)

4.3 醇的制备 Grignard反应

醇是有机合成中应用极广的一类化合物，它来源方便，不但用作溶剂，而且易转变成卤代烷、烯、醚、醛、酮、羧酸和羧酸酯等多种化合物，是一类重要的化工原料。

醇的制法很多，简单和常用的醇在工业上利用水煤气合成、淀粉发酵、烯烃水合及易得的卤代烃的水解等反应来制备。实验室醇的制备，除了羰基还原（醛、酮、羧酸和羧酸酯）和烯烃的硼氢化-氧化等方法外，利用Grignard反应是合成各种结构复杂的醇的主要方法。

卤代烷和溴代芳烃与金属镁在无水乙醚中反应生成烃基卤化镁，又称 Grignard 试剂。芳香和乙烯型氯化物，则需用四氢呋喃（沸点66℃）为溶剂，才能发生反应。



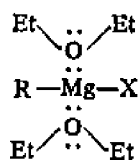
$$RX+Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚}} RMgX$$

Grignard试剂为烃基卤化镁与二烃基镁和卤化镁的平衡混合物：



$$2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg+MgX_2$$

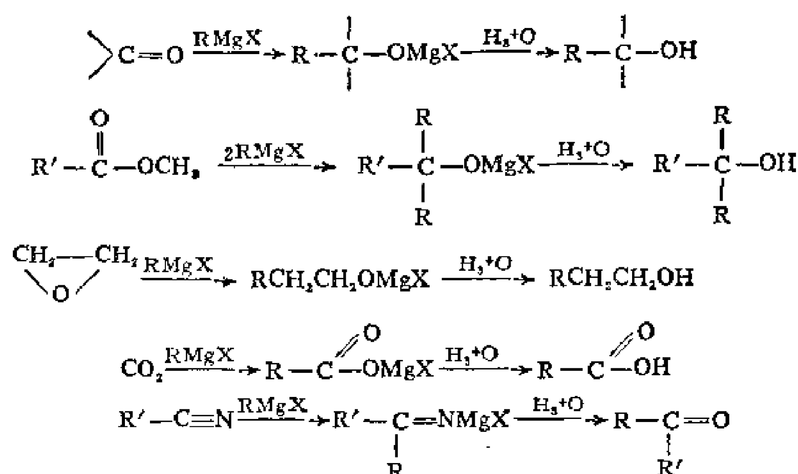
乙醚在 Grignard 试剂的制备中有重要作用，醚分子中氧上的非键电子可以和试剂中带部分正电荷的镁作用，生成络合物：



乙醚的溶剂化作用使有机镁化合物更稳定，并能溶解于乙醚。此外，乙醚价格低廉，沸点低，反应结束后容易除去。

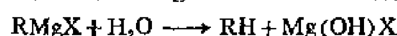
卤代烷生成Grignard试剂的活性次序为：RI>RBr>RCl。实验室通常使用活性居中的溴化物，氯化物反应较难开始，碘化物价格较贵，且容易在金属表面发生偶合，产生副产物烃（R—R）。

Grignard 试剂中，碳-金属键是极化的，带部分负电荷的碳具有显著的亲核性质，在增长碳链的方法中有重要用途，其最重要的性质是与醛、酮、羧酸衍生物、环氧化合物、二氧化碳及腈等发生反应，生成相应的醇、羧酸和酮等化合物。



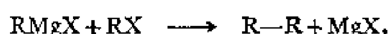
反应所产生的卤化镁络合物，通常由冷的无机酸水解，即可使有机化合物游离出来。对强酸敏感的醇类化合物可用氯化铵溶液进行水解。

Grignard试剂的制备必须在无水条件下进行，所用仪器和试剂均需干燥，因为微量水分的存在抑制反应的引发，而且会分解形成的Grignard试剂而影响产率：



此外，Grignard试剂尚能与氧、二氧化碳（见上）作用及发生偶合反应：



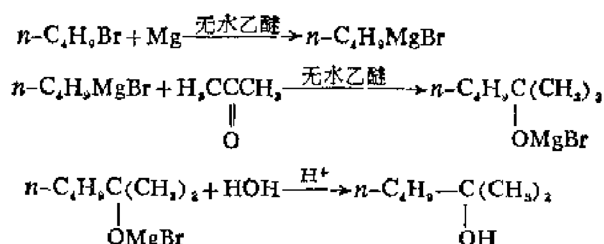


故 Grignard 试剂不宜较长时间保存。研究工作中，有时需在惰性气体（氮、氦气）保护下进行反应。用乙醚作溶剂时，由于醚高的蒸气压可以排除反应器中大部分空气。用活泼的卤代烃和碘化物制备Grignard试剂时，偶合反应是主要的副反应，可以采取搅拌、控制卤代烃的滴加速度和降低溶液浓度等措施减少副反应的发生。

Grignard反应是一个放热反应，所以卤代烃的滴加速度不宜过快，必要时可用冷水冷却。当反应开始后，应调节滴加速度，使反应物保持微沸为宜。对活性较差的卤化物或反应不易发生时，可采用加入少许碘粒的1,2-二溴乙烷或事先已制好的Grignard试剂引发反应发生。

实验七　2-甲基-2-己醇
(2-methyl-2-hexanol)

[反应式]



[试剂]

3.1g (0.13mol) 镁屑，17g (13.5mL，约 0.13mol) 正溴丁烷[1]，7.9g (10mL，0.14

mol）丙酮，无水乙醚，乙醚，10％硫酸溶液，5％碳酸钠溶液，无水碳酸钾

［步骤］

1．正丁基溴化镁的制备

在250mL三颈瓶[2]上分别装置搅拌器[3]、冷凝管及滴液漏斗，在冷凝管及滴液漏斗的上口装置氯化钙干燥管。瓶内放置3.1g镁屑[4]或除去氧化膜的镁条、15mL无水乙醚及一小粒碘片。在滴液漏斗中混合13.5mL正溴丁烷和15mL无水乙醚。先向瓶内滴入约5mL混合液，数分钟后即见溶液呈微沸状态，碘的颜色消失[5]。若不发生反应，可用温水浴加热。反应开始比较剧烈，必要时可用冷水浴冷却。待反应缓和后，自冷凝管上端加入25mL无水乙醚。开动搅拌，并滴入其余的正溴丁烷醚混合液。控制滴加速度维持反应液呈微沸状态。滴加完毕后，在水浴回流20min，使镁屑几乎作用完全。

2．2-甲基-2-己醇的制备

将上面制好的Grignard试剂在冰水浴冷却和搅拌下，自滴液漏斗中滴入10mL丙酮和15mL无水乙醚的混合液，控制滴加速度，勿使反应过于猛烈。加完后，在室温继续搅拌15min。溶液中可能有白色粘稠状固体析出。

将反应瓶在冰水浴冷却和搅拌下，自滴液漏斗分批加入100mL 10％硫酸溶液，分解产物（开始滴入宜慢，以后可逐渐加快）。待分解完全后，将溶液倒入分液漏斗中，分出醚层。水层每次用25mL乙醚萃取两次，合并醚层，用30mL 5％碳酸钠溶液洗涤一次，用无水碳酸钾干燥[6]。

将干燥后的粗产物醚溶液滤入25mL蒸馏瓶，用温水浴蒸去乙醚[7]，再在石棉网上直接加热蒸出产品，收集137—141℃馏分，产量7—8g。

纯粹2-甲基-2-己醇的沸点为143℃，折光率n_D^{20}1.4175。

本实验约需6h。

［注释］

（1）如需替换，可用17.7g(12mL，0.16mol）溴乙烷代替正溴丁烷，其余步骤相同，产物为2-甲基-2-丁醇。蒸馏收集95—105℃馏分，产量约5g。纯粹2-甲基-2-丁醇的沸点为102℃，折光率n_D^{20} 1.4052。

（2）本实验所用仪器及试剂必须充分干燥。正溴丁烷用无水氯化钙干燥并蒸馏纯化；丙酮用无水碳酸钾干燥，亦经蒸馏纯化。

所用仪器，在烘箱中烘干后，取出稍冷即放入干燥器中冷却。或将仪器取出后，在开口处用塞子塞紧，以防止在冷却过程中玻璃壁吸附空气中的水分。

（3）本实验的搅拌棒的密封可采用图1.10的装置。若采用简易密封装置，应用石蜡油润滑之。装置搅拌器时应注意：

① 搅拌棒应保持垂直，其末端不要触及瓶底。

② 装好后应先用手旋动搅拌棒，试验装置无阻滞后，方可开动搅拌器。

（4）镁屑不宜采用长期放置的。如长期放置，镁屑表面常有一层氧化膜，可采用下法除去之：

用5％盐酸溶液作用数分钟，抽滤除去酸液后，依次用水、乙醇、乙醚洗涤。抽干后置于干燥器内备用。也可用镁带代替镁屑，使用前用细砂纸将其表面擦亮，剪成小段。

（5）为了使开始时溴乙烷局部浓度较大，易于发生反应，故搅拌应在反应开始后进行。若5min后反应仍不开始，可用温水浴温热，或在加热前加入一小粒碘促使反应开始。

（6）2-甲基-2-己醇与水能形成共沸物，因此必须很好地干燥，否则前馏分将大大地增加。

（7）由于醚溶液体积较大，可采取分批过滤蒸去乙醚。

[思考题]

（1）本实验在将 Grignard 试剂加成物水解前的各步中，为什么使用的药品仪器均须绝对干燥？为此你采取了什么措施？

（2）如反应未开始前，加入大量正溴丁烷有什么不好？

（3）本实验有哪些可能的副反应，如何避免？

（4）为什么本实验得到的粗产物不能用无水氯化钙干燥？

（5）用Grignard试剂法制备2-甲基-2-己醇，还可采取什么原料？写出反应式并对几种不同的路线加以比较。

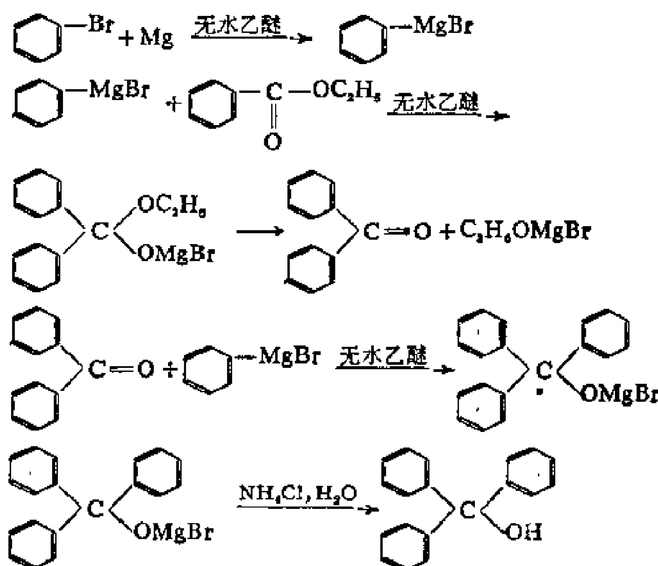
（复核：王清廉，蒋继宗）

实验八 三苯甲醇

(triphenyl carbinol)

实验方法(一)：苯基溴化镁与苯甲酸乙酯的反应

[反应式]



[试剂]

1.5g(0.062mol)镁屑，10g(6.7mL，0.064mol)溴苯（新蒸），4g(3.8 mL，0.026 mol)苯甲酸乙酯，无水乙醚，7.5g 氯化铵，乙醇

[步骤]

1．苯基溴化镁的制备

在250mL三颈瓶[1]上分别装置搅拌器[2]、冷凝管及滴液漏斗，在冷凝管及滴液漏斗的上口装置氯化钙干燥管。瓶内放置1.5g镁屑[3]及一小粒碘片[4]，在滴液漏斗中混合10g溴苯及25mL无水乙醚。先将三分之一的混合液滴入烧瓶中，数分钟后即见镁屑表面有气泡产生，溶液轻微混浊，碘的颜色开始消失。若不发生反应，可用水浴或手掌温热。反应开始后开动搅拌，缓缓滴入其余的溴苯醚溶液，滴加速度保持溶液呈微沸状态。加毕后，在水浴继续回流0.5h，使

镁屑作用完全。

2. 三苯甲醇的制备

将已制好的苯基溴化镁试剂置于冷水浴中，在搅拌下由滴液漏斗滴加3.8mL苯甲酸乙酯和10mL无水乙醚的混合液，控制滴加速度保持反应平稳地进行。滴加完毕后，将反应混合物在水浴回流0.5h，使反应进行完全，这时可以观察到反应物明显地分为两层。将反应物改为冰水浴冷却，在搅拌下由滴液漏斗慢慢滴加由7.5g氯化铵配成的饱和水溶液（约需28mL水），分解加成产物[5]。

将反应装置改为蒸馏装置，在水浴上蒸去乙醚，再将残余物进行水蒸气蒸馏（见图3.7），以除去未反应的溴苯及联苯等副产物。瓶中剩余物冷却后凝为固体，抽滤收集。粗产物用80%的乙醇进行重结晶，干燥后产量约4.5—5g，熔点161—162℃[6]。

纯粹三苯甲醇为无色棱状晶体，熔点162.5℃。

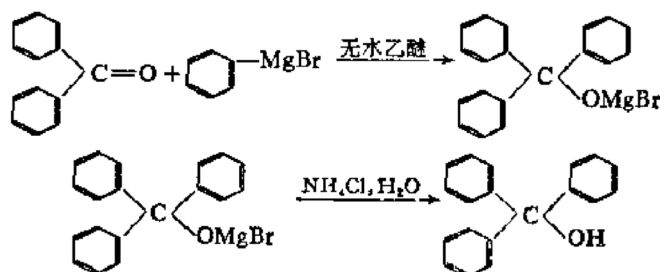
3. 三苯甲基碳正离子

在一洁净的干燥试管中，加入少许三苯甲醇（约0.02g）及2mL冰醋酸，温热使其溶解，向试管中滴加2—3滴浓硫酸，立即生成橙红色溶液，然后加入2mL水，颜色消失，并有白色沉淀生成。解释观察到的现象并写出所发生变化的反应式。

本实验约需8—10h。

实验方法(二)：二苯酮与苯基溴化镁的反应

［反应式］



［试剂］

0.75g(0.03mol)镁屑，4.8g(3.2mL，0.03mol)溴苯，5.5g(0.03mol)二苯酮，无水乙醚，6g氯化铵，乙醇

［步骤］

仪器装置及操作步骤同实验方法(一)。

用0.75g镁屑和3.2mL溴苯（溶于15mL无水乙醚）制成Grignard试剂后，在搅拌下滴加5.5g二苯酮溶于15mL无水乙醚的溶液，加毕后加热回流0.5h。然后用6g氯化铵配成饱和溶液（约需22mL水）分解加成产物，蒸去乙醚后进行水蒸气蒸馏，冷却，抽滤固体，经乙醇-水重结晶，得到纯净的三苯甲醇结晶，产量4—4.5g，熔点161—162℃。

本实验约需8—10h。

［注释］

（1）见2-甲基-2-己醇注释(2)。

（2）见2-甲基-2-己醇注释(3)。本实验也可用手摇振或电磁搅拌代替电动搅拌。

（3）见2-甲基-2-己醇注释(4)。

（4）Grignard反应的仪器用前应尽可能进行干燥。有时作为补救和进一步措施清除仪器所形成的水化膜，可将已加入镁屑和碘粒的三颈瓶在石棉网上用小火小心加热几分钟，使之彻底干燥。烧瓶冷却时可通过氯化钙干燥管吸入干燥的空气。在加入溴苯醚溶液前，需将烧瓶冷至室温，熄灭周围所有的火源。

（5）如反应中絮状的氢氧化镁未全溶时，可加入几毫升稀盐酸促使其全部溶解。

（6）本实验可用薄层色谱鉴定反应的产物和副产物。用滴管吸取少许水解后的醚溶液于一干燥锥形瓶中，在硅胶G层析板上点样，用1:1的苯-石油醚作展开剂，在紫外灯下观察，用铅笔在荧光点的位置做出记号。从上到下四个点分别代表联苯、苯甲酸乙酯、二苯酮和三苯甲醇，计算它们的R_f值。可能的话，用标准样品进行比较。

[思考题]

（1）见实验2-甲基-2-己醇思考题(1)。

（2）本实验中溴苯加入太快或一次加入，有什么不好？

（3）如苯甲酸乙酯和乙醚中含有乙醇，对反应有何影响？

（4）写出苯基溴化镁试剂同下列化合物作用的反应式（包括用稀酸水解反应混合物）。

①二氧化碳；②乙醇；③氧；④对甲基苯甲腈；⑤甲酸乙酯；⑥苯甲醛。

（5）用混合溶剂进行重结晶时，何时加入活性炭脱色？能否加入大量的不良溶剂，使产物全部析出？抽滤后的结晶应该用什么溶剂洗涤？

（复核：沈凤嘉，蒋继宗）

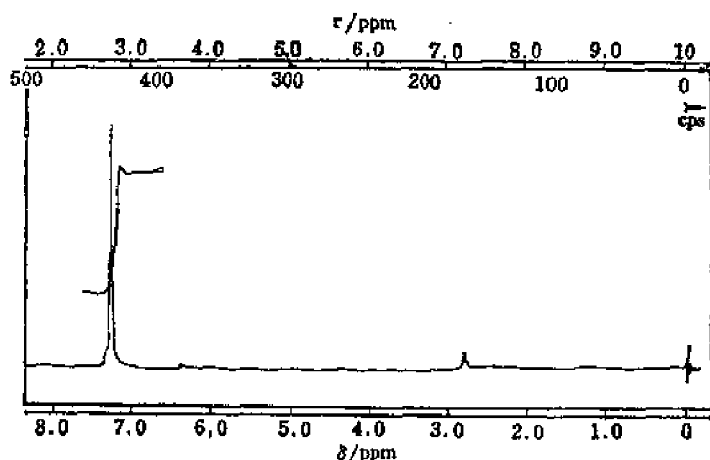
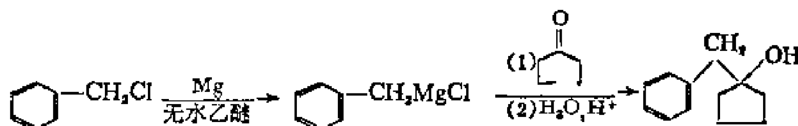
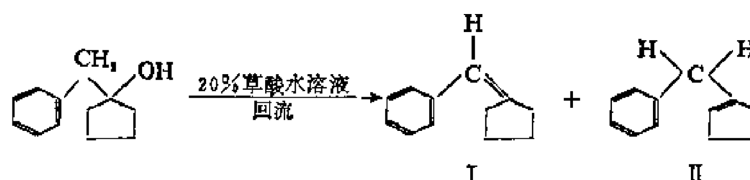


图 4.5 三苯基甲醇的核磁共振谱图

实验九 1-苄基环戊醇的制备及脱水
(prepration and dehydration of 1-benzyl cyclopatanol)

[反应式]





［试剂］

1.7g(0.07mol)镁，8.2g(7.5mL，0.065mol)苄氯，5g(5.3mL，0.06mol)环戊酮，无水乙醚，氯化铵，石油醚(30—60℃)，草酸，5%碳酸氢钠溶液，无水硫酸镁

［步骤］

1．1-苄基环戊醇的制备

在100mL三颈瓶[1]上装置搅拌器[2]、回流冷凝管和滴液漏斗，在冷凝管和滴液漏斗的上口装上氯化钙干燥管。瓶内放置1.7g镁屑[3]和15mL无水乙醚，在滴液漏斗中混合7.5mL苄氯和10mL无水乙醚。

先向三颈瓶中加入2—3mL苄氯醚混合液，当镁屑表面有气泡产生，溶液呈现混浊并有乙醚回流时，开动搅拌，慢慢滴入其余混合液，控制滴加速度，维持乙醚溶液呈微沸状态。加完后，在温水浴上继续回流15—20min。

将5.3mL环戊酮与10mL乙醚的混合液在搅拌下自滴液漏斗加到上述制好的苄基氯化镁试剂中，控制滴加速度，维持乙醚溶液呈微沸状态。加完后，在室温下继续搅拌0.5h。然后在冷却下缓缓加入50mL10%氯化铵水溶液[4]，以分解加成产物。将反应物转入分液漏斗中，分去水层，醚层依次用等体积饱和氯化铵和水洗涤后，用无水硫酸镁干燥。放置过夜后，滤去硫酸镁，先用水浴蒸去乙醚，再用水泵减压抽去残余的乙醚。用冰水浴冷却使结晶析出，抽滤，粗产物用石油醚重结晶（每克粗产物约用2.2mL），得1-苄基环戊醇的白色结晶，产量5—6g，熔点57—58℃。

纯粹1-苄基环戊醇的熔点（文献值）为58.5—60℃。

2．1-苄基环戊醇的脱水

在50mL圆底烧瓶中加入2g上述制备的1-苄基环戊醇和20mL20%的草酸溶液，装上回流冷凝管，回流加热0.5h进行脱水反应[5]。冷却后将产生的混合物每次用20mL乙醚萃取两次。合并醚提取液，依次用水、5%碳酸氢钠溶液、水各10mL洗涤，经无水硫酸镁干燥，过滤，先在水浴上蒸去乙醚，再用水泵抽去残留的乙醚，得到亚苄基环戊烷、1-苄基环戊烯及少量1-苄基环戊醇的混合物。

3．产物分析

（1）气相色谱分析　102G型气相色谱仪，热导池作检测器。色谱柱：ϕ3mm×2m；载体：60—80目102白色载体；固定液：10%(质量比)SE-30；柱温：180℃；气化温度：250℃；进样量：2μL；载气流量：20mL/min。

（2）核磁共振谱　将粗产物溶于四氯化碳，以六甲基二硅醚为内标，测得核磁共振谱图：δ3.3($ArCH_2$—)的单峰与δ6.24(ArCH═)的积分曲线之比为12∶1。这说明1-苄基环戊烯是主要异构体（约86%），而亚苄基环戊烷则是少量的异构体（约14%），此结果与色谱定量分析基本相符。

本实验约需10—12h。

［注释］

(1)、(2)、(3)见实验2-甲基-2-己醇注释(2)、(3)和(4)。

(4) 加氯化铵水溶液水解时是放热反应，应慢慢加入且停止搅拌，否则体系产生大量粘稠的泡沫使后处理困难。

(5) 脱水时间延长至1h以上时，可使1-苄基环戊醇完全脱水，气相色谱分析得两个组分。

［思考题］

(1) 见实验2-甲基-2-己醇思考题(1)。

(2) 用活泼的苄氯制备Grignard试剂时，主要副反应是什么？如何避免？

(3) 试解释为什么脱水产物中不是以共轭的亚苄基环戊烷为主要产物而是1-苄基环戊烯为主要产物？

（复核：蒋继宗，沈风嘉）

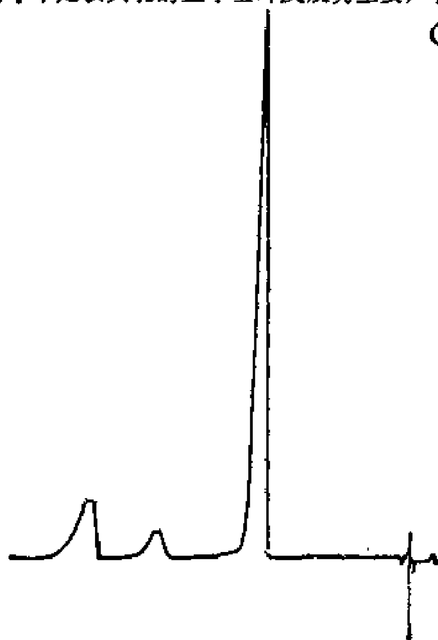


图 4.6 1-苄基环戊醇的气相色谱图

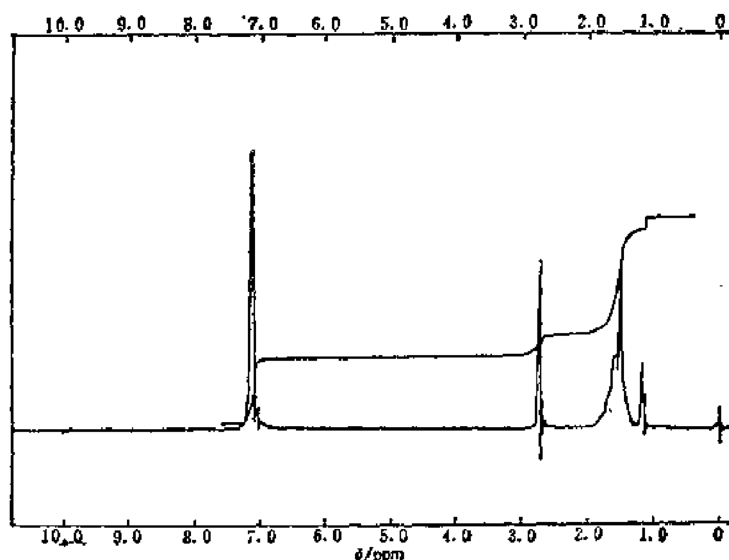


图 4.7 1-苄基环戊醇的核磁共振谱图

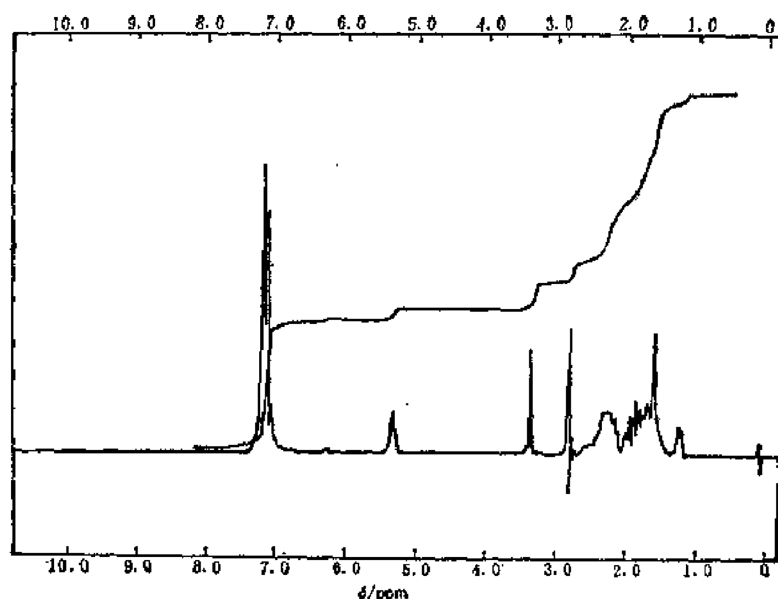


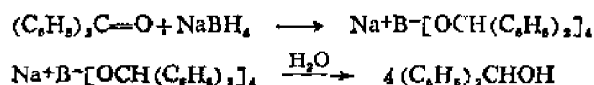
图 4.8　1-苯基环戊醇脱水产物的核磁共振谱图

实验十　二苯甲醇
(benzohydrol)

二苯甲酮可以通过多种还原剂还原，得到二苯甲醇。在碱性醇溶液中用锌粉还原，是制备二苯甲醇常用的方法，适用于中等规模的实验室制备；对于小量合成，硼氢化钠是更理想的试剂。硼氢化钠是一个选择性地将醛酮还原为相应醇的负氢试剂，它操作方便，反应可在醇溶液中进行，1mol硼氢化钠理论上能还原4mol醛酮。

实验方法(一)：硼氢化钠还原

［反应式］



$$(C_6H_5)_2C{=}O + NaBH_4 \longrightarrow Na^+B^-[OCH(C_6H_5)_2]_4$$

$$Na^+B^-[OCH(C_6H_5)_2]_4 \xrightarrow{H_2O} 4\,(C_6H_5)_2CHOH$$

［试剂］

1.5g(0.008mol)二苯酮，0.4g(0.01mol)硼氢化钠，甲醇，乙醚，石油醚(60—90℃)

［步骤］

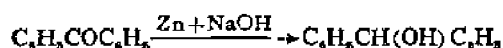
在50mL圆底烧瓶中溶解1.5g二苯酮于20mL甲醇中，小心加入0.4g硼氢化钠[1]，混匀后在室温放置20min，并时加摇动。在水浴上蒸去大部分甲醇，冷却后将残液倒入40mL水中，并搅拌使充分混合水解硼酸酯的络合物。每次用10mL乙醚分3次涮洗烧瓶和萃取水层，合并醚萃取液，用无水硫酸镁干燥。滤去硫酸镁，在水浴上蒸去乙醚，再用水泵减压抽去残余的乙醚。残渣用15mL石油醚重结晶，得约1g二苯甲醇的针状结晶，熔点68—69℃。

纯二苯甲醇的熔点为69℃。

本实验约需2—3h。

实验方法(二)：锌粉还原

［反应式］



$$C_6H_5COC_6H_5 \xrightarrow{Zn+NaOH} C_6H_5CH(OH)C_6H_5$$

［试剂］

1.5 g二苯酮(0.008mol)，1.5g(0.023mol)锌粉，1.5g(0.038mol)氢氧化钠，乙醇，浓盐酸，石油醚(60—90℃)

［步骤］

在装有冷凝管的50mL的锥形瓶中，依次加入1.5 g氢氧化钠、1.5 g二苯酮、1.5 g锌粉和15mL95%的乙醇。充分摇振，反应微微放热，约20min后，在80℃的水浴上加热5min，使反应完全。真空抽滤，固体用少量乙醇洗涤。滤液倒入80mL事先用冰水浴冷却的水中，摇荡混匀后用浓盐酸小心酸化，使溶液pH为5—6[2]，真空抽滤析出的固体。粗产物于红外灯下干燥，然后用15mL石油醚重结晶。干燥后得二苯甲醇的针状结晶约1 g，熔点68—69℃。

本实验约需2—3 h。

［注释］

(1) 硼氢化钠有腐蚀性，称量时要小心操作勿与皮肤接触。

(2) 酸化时溶液酸性不宜太强，否则难于析出固体。

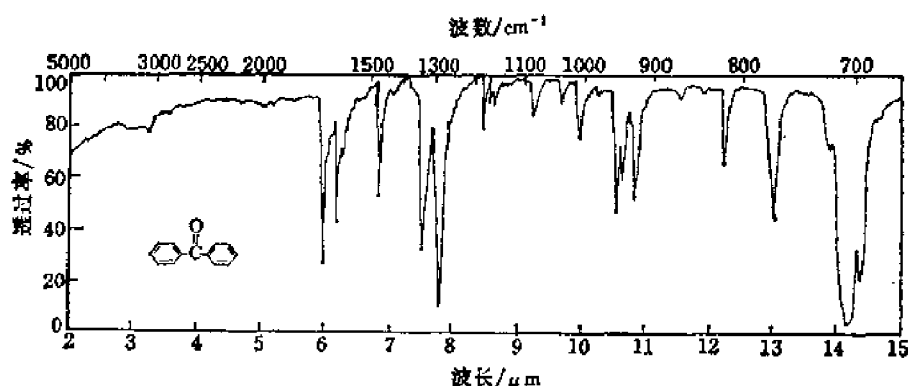


图 4.9 二苯甲酮的红外光谱图

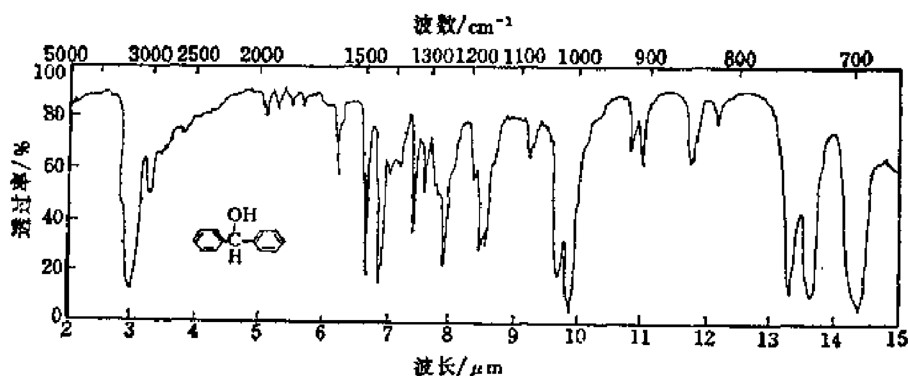


图 4.10 二苯甲醇的红外光谱图

[思考题]

（1）硼氢化钠和氢化锂铝($LiAlH_4$)都是负氢还原试剂，试说明它们在还原性及操作上有何不同?

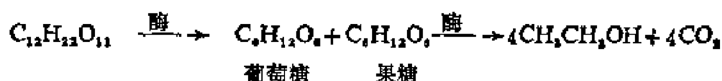
（2）试提出合成二苯甲醇的其它方法。

（复核：李瀛，王清廉）

实验十一　乙醇的生物合成
(biosynthesis of alcohol)

发酵(fermentation)是天然有机物借助称为酶的生物催化剂进行的化学变化过程，在工业及日常生活中有着广泛的应用。酿酒是最古老的化学技艺之一，但是直到19世纪化学家才开始从科学观点去了解发酵过程。多年来人们一直认为用酵母把糖变为乙醇和二氧化碳的转化作用与酵母细胞的生命过程不可分割地联系在一起。1907年，Buchner证明了发酵过程没有任何酵母细胞，酵母的发酵显然是由于非常高效的催化剂所造成的生化过程，这种催化剂称为酒化酶。酒化酶是一个复合物，有着高度的选择性，但对温度、pH的变化以及各种特效抑制剂等因素也是不稳定的。

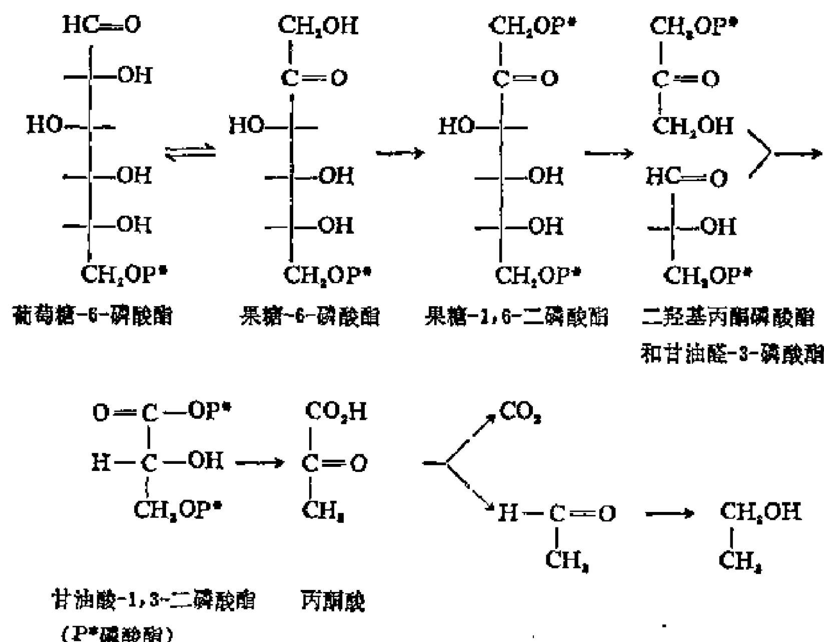
蔗糖的发酵用反应式可表示于下：



$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{酶}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{酶}} 4CH_3CH_2OH + 4CO_2$$

葡萄糖　　果糖

其过程是蔗糖首先水解为葡萄糖和果糖的磷酸酯，后者再断裂为两三个碎片，这些磷酸酯碎片最终转化为丙酮酸，再脱羧生成乙醛，接着乙醛在最后阶段还原为乙醇。每一步需要一种特效的酶作催化剂，也需要一些常见的无机离子，如镁，当然还有磷酸盐。在这一连串的厌氧反应中，每消耗1mol的葡萄糖便释放出4.18kJ的热量。乙醇的生物合成过程如下：



工业所得的发酵液中约含8%—10%的乙醇，通过分馏可得含量为95.6%的乙醇，即普通的

工业酒精。高沸点馏分中则包含杂醇油。杂醇油是丙醇、异丙醇、异丁醇、异戊醇和3-甲基-1-丁醇等$C_3—C_5$醇的混合物。其组成取决于发酵所用的原料，它不是从葡萄糖发酵形成的，而是由存在于原料和酵母中的蛋白质所生成的某些氨基酸转化的。

本实验将观察乙醇的生物合成并通过简单分馏得到浓度接近95%的乙醇。

[试剂]

40g(0.12mol)蔗糖，干酵母，磷酸钙，硫酸镁，酒石酸铵，磷酸二氢钠

[步骤]

在500mL锥形瓶中溶解40g蔗糖于350mL水。在室温下加入35mL Pasteur盐溶液(1)和1.5g干酵母(2)，剧烈摇振使混合完全。在瓶口塞上插有弯玻璃管的单孔橡皮塞，玻璃管下端浸入盛于一试管中的10mL饱和石灰水的液面下，石灰水将起到水封作用，防止空气进入烧瓶，但允许瓶中的气体逸出(3)。将混合物在25—35℃的室温下放置一周，待停止放出气体（二氧化碳）时，表明发酵已经完全。

完成发酵后，小心地将烧瓶移至桌面，以免瓶底沉积物泛上，同时小心地将液体通过一团棉花或玻璃丝倾滗到500mL圆底烧瓶中(4)。加入几粒沸石，装上刺形分馏柱和冷凝管，在石棉网上蒸馏收集60mL馏出液于量筒中，弃去留在瓶内的残液。

将馏出液转入100mL圆底烧瓶，使用相同的分馏装置，蒸馏收集下列沸程范围的馏分：A，78—82℃；B，82—88℃；C，88—95℃。弃去瓶内含杂醇油的残液，测量各馏分的体积。如馏分A的收集量少于15mL，应合并A、B和C馏分重新蒸馏。

假设A和B馏分中含80%的乙醇，计算乙醇的百分产率。

本实验约需4h。

[注释]

(1) Pasteur盐溶液由2.0g磷酸钾、0.2g磷酸钙、0.2g硫酸镁和10g酒石酸铵溶于860mL水配制而成。也可用0.25g磷酸氢二钠代替Pasteur盐溶液来进行发酵，而不必加入其它任何盐类，但收率较低，且酵母残渣的分离较困难。

(2) 用市售的质量较好的浓缩甜酒药1包（约1.5g）即可。

(3) 另一种办法是用一只气球代替石灰水水封装置。发酵进行时，放出的气体使气球膨胀。水封和气球的作用是防止空气及不需要的酶进入烧瓶。若让氧气持续接触发酵溶液，乙醇会进一步氧化成乙酸，甚至变成二氧化碳和水。

(4) 也可用虹吸法将发酵后的液体吸出。虹吸可按下述方法进行，在一小段橡皮管内充满水，捏闭其一端而把另一端放入瓶内液体中，释放瓶外橡皮管的一端，把它夹住在桌面边缘，让乙醇-水溶液流入大烧杯或烧瓶中，当液面接近沉积物时，稍加捏紧橡皮管，降低虹吸速度，宁可留下少量液体而勿让沉积物吸出。当沉积物较多时，蒸馏时易产生暴沸使蒸馏难于进行。

若倾滗或虹吸的液体含有较多的沉积物，可将10g助滤剂（硅藻土）和约100mL水置于烧杯中，剧烈搅拌后真空抽滤，使助滤剂沉积在滤纸上。弃去吸滤瓶中的水，然后使倾滗液或虹吸液在缓缓抽吸下流过漏斗。

[思考题]

(1) 本实验中应采取哪些措施减少乙醇的损失来提高效率？

(2) 为什么用蒸馏的方法只能得到95.6%的乙醇？如何用普通乙醇来制备无水乙醇？

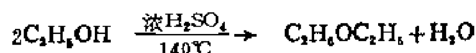
(3) 乙醇中水的百分含量能通过测定溶液密度的方法来加以确定，试说明根据什么？

（复核：曹小平，王清廉）

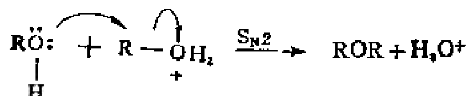
4.4 醚的制备

大多数有机化合物在醚中都有良好的溶解度，有些反应（如Grignard反应）必须在醚中进行，因此，醚是有机合成中常用的溶剂。

醇的分子间脱水是制备单纯醚常用的方法。



实验室常用的脱水剂是浓硫酸，酸的作用是将一分子醇的羟基转变成更好的离去基团。

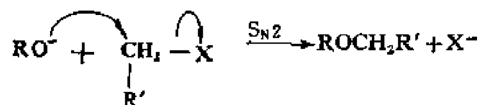


这种方法通常用来从低级伯醇合成相应的简单醚，除硫酸外，还可用磷酸和离子交换树脂。由于反应是可逆的，通常采用蒸出反应产物（醚或水）的方法，使反应向有利于生成醚的方向移动。同时必须严格控制反应温度，以减少副产物烯及二烷基硫酸酯的生成。

在制取乙醚时，反应温度(140℃)比原料乙醇的沸点(78℃)高得多，因此可采用先将催化剂加热至所需要的温度，然后再将乙醇直接加到催化剂中去，以避免乙醇的蒸出。由于乙醚的沸点(34.6℃)较低，当它生成后就立即从反应瓶中蒸出。在制取正丁醚时，由于原料正丁醇（沸点117.7℃）和产物正丁醚（沸点142℃）的沸点都较高，故可使反应在装有水分离器的回流装置中进行，控制加热温度，并将生成的水或水的共沸物不断蒸出。虽然蒸出的水中会夹有正丁醇等有机物，但是由于正丁醇等在水中溶解度较小，相对密度又较水轻，浮于水层之上，因此借水分离器可使绝大部分的正丁醇等自动连续地返回反应瓶中，而水则沉于水分离器的下部，根据蒸出的水的体积，可以估计反应的进行程度。

仲醇及叔醇的脱水反应，通常为单分子的亲核取代反应(S_N1),并伴随着较多的消去反应。因此，用醇脱水制备醚时，最好使用伯醇，获得的产率较高。

制备混合醚和冠醚常用的方法是Williamson合成法，即用卤代烷、磺酸酯及硫酸酯与醇钠或酚钠反应制备醚的方法。这是一个双分子的亲核取代反应(S_N2)



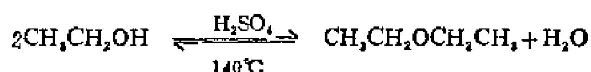
由于醇钠是较强的碱，在进行取代反应的同时伴随着双分子的消去反应(E2)，与叔和仲卤代烷反应时，主要生成烯烃，因此，最好使用伯卤代烷，叔卤代烷不能用于Williamson合成法中。

烷基芳基醚应用酚钠与卤代烷或硫酸酯反应，一般是将酚和卤代烷或硫酸酯与一种碱性试剂一起加热。

实验十二 乙 醚
(ether)

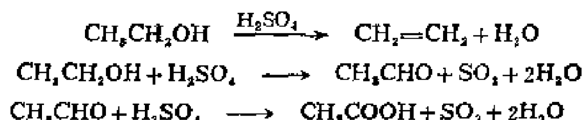
[反应式]

主反应：



$$2CH_3CH_2OH \underset{140℃}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

副反应：



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CHO + SO_2 + 2H_2O$$

$$CH_3CHO + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3COOH + SO_2 + 2H_2O$$

[试剂]

30g（38mL，0.63mol）95％乙醇，12.5mL浓硫酸，5％氢氧化钠溶液，饱和氯化钙溶液，饱和食盐水，无水氯化钙

[步骤]

乙醚制备装置如图4.11。

在100mL三颈瓶中，加入13mL95％乙醇，烧瓶浸入冰水浴中，缓缓加入12.5mL浓硫酸，使混合均匀，并加入几粒沸石。按图4.11装置仪器，滴液漏斗的末端[1]及温度计水银球应浸入液面以下，距瓶底约0.5—1cm处，接受瓶应浸入冰水中冷却，接引管支管接橡皮管通入水槽。

在滴液漏斗中放置25mL乙醇，将烧瓶在石棉网上加热，使反应液温度较快地上升到140℃，开始由滴液漏斗慢慢加入乙醇，控制滴加速度和馏出液速度大致相等[2]（约每秒1滴），并维持

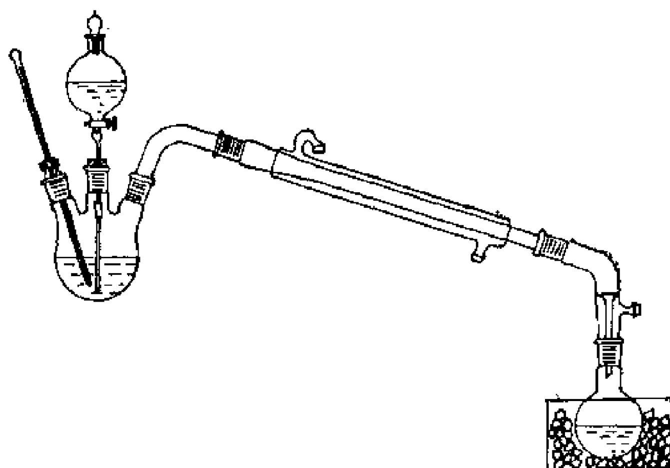


图 4.11 制备乙醚的装置

反应温度在135—145℃之间，约30—40min滴加完毕。加完后继续加热约10min，直至温度上升到160℃时，关闭火源，停止反应。

将馏出液转入分液漏斗，依次用8mL 5％氢氧化钠溶液和8mL饱和氯化钠溶液洗涤，最后再每次用8mL饱和氯化钙溶液洗涤两次[3]。分出醚层，用1—2g无水氯化钙干燥，待瓶内乙醚澄清时，滤入干燥的25mL圆底烧瓶中，加入沸石后按易燃溶剂蒸馏装置［见图1.7(3)］，用预热好的水浴[4]（约60℃）加热蒸馏，收集33—38℃馏分[5]，产量约8—10g。

纯粹乙醚的沸点34.5℃，折光率n_D^{20}1.3526。

本实验约需4—6h。

［注释］

（1）为了方便，三颈瓶中间口也可插入玻璃管通入液下，玻璃管的末端拉制成直径为2—3mm，并呈钩状，玻璃管上端用一段橡皮管与滴液漏斗相连，漏斗末端应与玻璃管接触。

（2）滴入乙醇的速度宜与乙醚馏出速度相等，若滴加过快，不仅乙醇未及作用就被蒸出，且使反应液的温度骤降，减少醚的生成。

（3）氢氧化钠溶液洗涤后，常会使醚溶液碱性太强，接下来直接用氯化钙溶液洗涤时，将会有氢氧化钙的沉淀析出。为洗除残留的碱并减少醚在水中的溶解度，故在氯化钙洗涤前先用饱和氯化钠溶液洗。另外，由于氯化钙能与乙醇作用生成复合物（$CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$），还可除去醚溶液中部分未作用的乙醇。

（4）蒸馏或使用乙醚时，实验台附近严禁火种。当反应完成转移乙醚及精制乙醚时，必须熄灭附近火源，热水浴应在它处预热。

（5）乙醚与水形成共沸物（沸点34.15℃，含水1.26%），馏分中还含有少量乙醇，故沸程较长。

［思考题］

（1）制备乙醚时，为什么滴液漏斗的末端应浸入反应液中？

（2）反应温度过高、过低或乙醇滴入速度过快有什么不好？

（3）反应中可能产生的副产物是什么？各步洗涤的目的何在？

（4）蒸馏和使用乙醚时，应注意哪些事项？为什么？

（复核：蒋继宗，王清廉）

实验十三　正　丁　醚
(*n*-butyl ether)

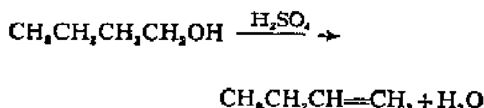
［反应式］

主反应：



$$2CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4,\ 135℃} CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$$

副反应：



$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O$$

［试剂］

25g（31mL，0.034mol）正丁醇，浓硫酸，无水氯化钙

［步骤］

在100mL三口瓶中，加入31mL正丁醇、4.5mL浓硫酸和几粒沸石，摇匀后按图4.12装置仪器。三口瓶一侧口装上温度计，温度计水银球应浸入液面以下，中间口装分水器，分水器上接一回流冷凝管，先在分水器内放置$(V-3.5)$mL水[1]，另一口用塞子塞紧。然后将烧瓶在石棉网上用小火加热，保持反应物微沸，回流分水。随着反应进行，回流液经冷

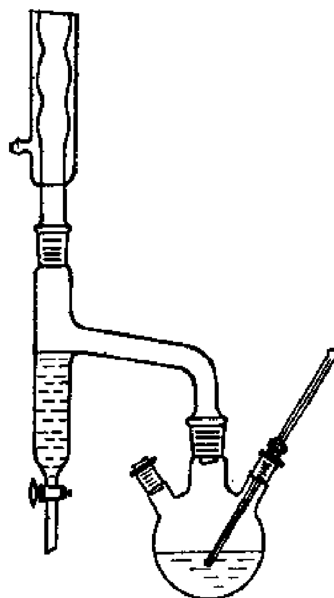


图 4.12　分水装置

凝管收集于分水器内，分液后水层沉于下层，上层有机相积至分水器支管时，即可返回烧瓶。当烧瓶内反应物温度上升至135℃[2]左右，分水器全部被水充满时，即可停止反应，大约需要1.5 h。若继续加热，则反应液变黑并有较多的副产物烯生成。

待反应液冷至室温后，倒入盛有50mL水的分液漏斗中，充分摇振，静置分层后弃去下层液体，上层粗产物依次用25mL水、15mL 5%的氢氧化钠溶液[3]、15mL水和15mL饱和氯化钙溶液洗涤[4]，然后用1—2 g无水氯化钙干燥。干燥后的产物滤入25mL蒸馏瓶中，蒸馏收集140—144℃馏分，产量7—8 g。

纯粹正丁醚的沸点142.4℃，折光率n_D^{20}1.3992。

本实验约需6 h。

[注释]

（1）V为分水器的体积，本实验根据理论计算失水体积为3mL，实际分出水的体积略大于计算量，故分水器放满水后先分掉约3.5mL水。

（2）制备正丁醚的较宜温度是130—140℃，但这一温度在开始回流时是很难达到的。因为正丁醚可与水形成共沸物（沸点94.1℃，含水33.4%）；另外，正丁醚与水及正丁醇形成三元共沸物（沸点90.6℃，含水29.9%，正丁醇34.6%），正丁醇与水也可形成共沸物（沸点93.0℃，含水44.5%）。故应控制温度在90—100℃之间较合适，而实际操作是在100—115℃之间。

（3）在碱洗过程中，不要太剧烈地摇动分液漏斗，否则生成的乳浊液很难破坏而影响分离。

（4）上层粗产物的洗涤也可采用下法进行，先每次用冷的25mL50%硫酸洗两次，再每次用25mL水洗两次。因50%硫酸可洗去粗产物中的正丁醇，但正丁醚也能微溶，所以产率略有降低。

[思考题]

（1）制备正丁醚和制备乙醚在实验操作上有什么不同？为什么？

（2）试根据本实验正丁醇的用量计算应生成的水的体积。

（3）反应结束后为什么要将混合物倒入50mL水中？各步洗涤的目的何在？

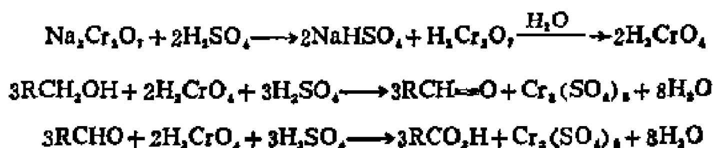
（4）能否用本实验的方法由乙醇和2-丁醇制备乙基仲丁基醚？你认为应用什么方法比较合适？

（复核：沈凤嘉，蒋继宗）

4.5 脂肪族醛和酮的制备

醛和酮是重要的化工原料及有机合成中常用的试剂。工业上可用相应的醇在高温（450℃左右）催化脱氢来进行制备，可用的催化剂种类很多，如锌、铬、锰、铜的氧化物以及金属银、铜等。

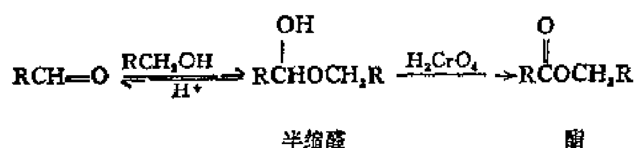
实验室制备脂肪和脂环醛酮最常用的方法是将伯醇和仲醇用铬酸氧化。铬酸是重铬酸盐与40%—50%硫酸的混合物。制备相对分子质量低的醛（丙醛、丁醛），可以将铬酸滴加到热的酸性醇溶液中，以防止反应混合物中有过量的氧化剂存在，并采用将沸点较低的醛不断蒸出的方法，可以达到中等的产率。尽管如此，仍有部分醛被进一步氧化成羧酸，并生成少量的酯。



$$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4 + H_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2O} 2H_2CrO_4$$

$$3RCH_2OH + 2H_2CrO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3RCH{=}O + Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$3RCHO + 2H_2CrO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3RCO_2H + Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$



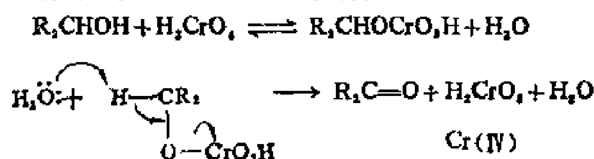
显然，酯的生成是由于醛与未反应的醇生成半缩醛，后者进一步氧化的结果。利用铬酸酐（CrO_3）在无水条件下操作，反应可停留在醛的阶段。例如利用三氧化铬-吡啶络合物（$CrO_3 \cdot 2C_5H_5N$）在二氯甲烷中室温下反应1 h，可将1-辛醇以95%的收率转化为辛醛，这是一个制备沸点较高的醛的良好试剂。

仲醇利用铬酸氧化是制备脂肪酮常采用的方法。酮对氧化剂比较稳定，不易进一步遭受氧化。铬酸氧化醇是一个放热反应，必须严格控制反应温度以免反应过于剧烈。对不溶于水的化合物，可用铬酸在丙酮或冰醋酸中进行反应。铬酸在丙酮中的氧化反应速度较快，并且选择性地氧化羟基，分子中的双键通常不受影响。

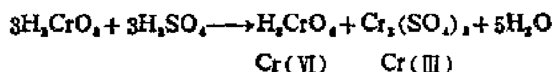
叔醇在通常条件下对铬酸是稳定的，在更剧烈的条件下，叔醇和酮都可能发生断链和降阶反应。

醇与铬酸的反应机理一般认为是通过铬酸酯来进行的：

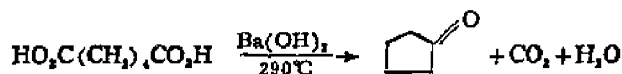
$$R_2CHOH + H_2CrO_4 \rightleftharpoons R_2CHOCrO_3H + H_2O$$



决定速度的步骤是第二步，即从α-碳原子除去质子形成醛酮的过程。氧化过程中，铬从正6价还原到不稳定的正4价状态。4价铬在酸性介质中发生歧化反应，产生6价铬与3价铬的混合物。反应产物混合物的绿色即是3价铬的颜色。



二元羧酸盐（钙或钡盐）加热脱羧是制备对称五元和六元环酮的一种方法，随着二羧酸碳原子数目的增加环变大时，产率很快下降。

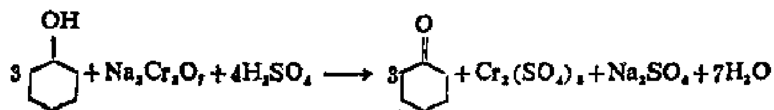


此外，Grignard试剂与腈等羧酸衍生物的加成反应，乙酰乙酸乙酯合成等也是实验室制备酮可供选择的方法。

实验十四　环　己　酮

(cyclohexanone)

［反应式］



［试剂］

10g（10.5mL，0.1mol）环己醇，10.5g（0.035mol）重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O$），浓硫酸，乙醚，精盐，无水硫酸镁

［步骤］

在400mL烧杯中，溶解10.5g重铬酸钠于60mL水中，然后在搅拌下，慢慢加入9mL浓硫酸，得一橙红色溶液，冷却至30℃以下备用。

在250mL圆底烧瓶中，加入10.5mL环己醇，然后一次加入上述制备好的铬酸溶液，摇振使充分混合。放入一温度计，测量初始反应温度，并观察温度变化情况。当温度上升至55℃时，立即用水浴冷却，保持反应温度在55—60℃之间。约0.5h后，温度开始出现下降趋势，移去水浴再放置0.5h以上。其间要不时摇振，使反应完全，反应液呈墨绿色。

在反应瓶内加入60mL水和几粒沸石，改成蒸馏装置。将环己酮与水一起蒸出来[1]，直至馏出液不再混浊后再多蒸15—20mL，约收集50mL馏出液。馏出液用精盐饱和[2]（约需12g）后，转入分液漏斗，静置后分出有机层。水层用15mL乙醚提取一次，合并有机层与萃取液，用无水碳酸钾干燥，在水浴上蒸去乙醚后，蒸馏（用何种冷凝管?）收集151—155℃馏分，产量6—7g。

纯粹环己酮沸点为155.7℃，折光率n_D^{20}1.4507。

本实验约需4—6h。

［注释］

（1）这里实际上是一种简化了的水蒸气蒸馏，环己酮与水形成恒沸混合物，沸点95℃，含环己酮38.4%。

（2）环己酮31℃时在水中的溶解度为2.4g/100g。加入精盐的目的是为了降低环己酮的溶解度，并有利于环己酮的分层。水的馏出量不宜过多，否则即使使用盐析，仍不可避免有少量环己酮溶于水中而损失掉。

［思考题］

（1）本实验为什么要严格控制反应温度在55—60℃之间，温度过高或过低有什么不好?

（2）环己醇用铬酸氧化得到环己酮，用高锰酸钾氧化则得到己二酸，为什么?

（3）醛的铬酸氧化与酮的氧化在操作上有何不同？为什么?

（4）试确定环己醇和环己酮IR光谱和NMR谱中的特征吸收峰和各种类型质子的信号。

（复核：蒋继宗，王清廉）

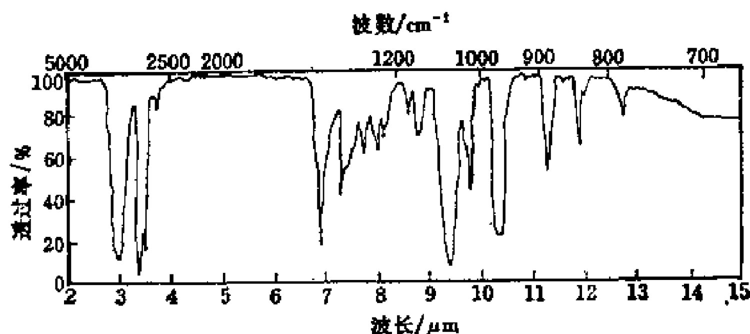


图 4.13 环己醇的红外光谱图

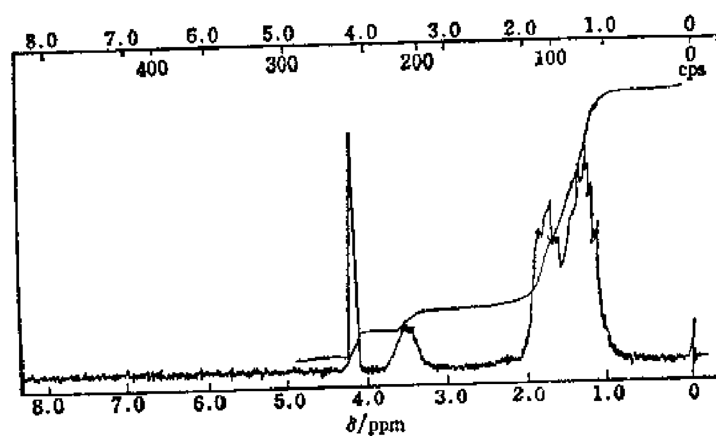


图 4.14　环己醇的核磁共振谱图

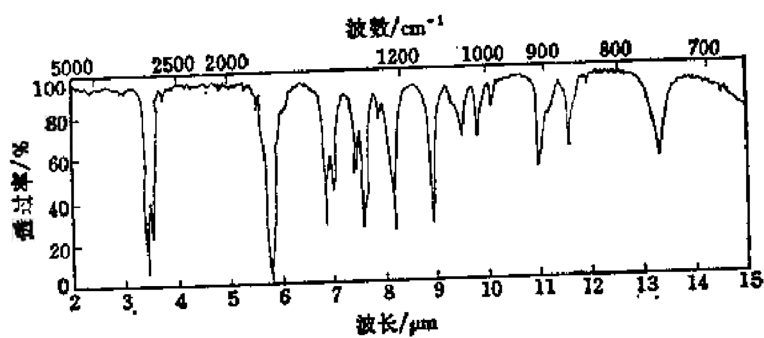


图 4.15　环己酮的红外光谱图

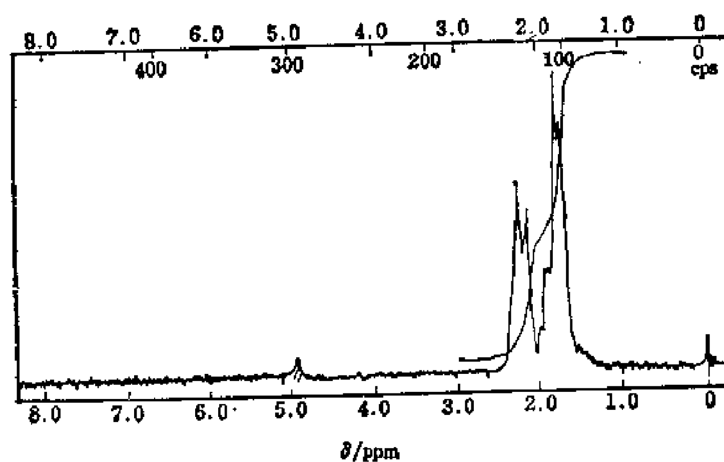
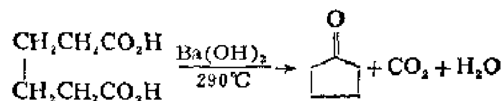


图 4.16　环己酮的核磁共振谱图

实验十五 环 戊 酮

(cyclopentanone)

[反应式]



[试剂]

20g (0.14mol) 己二酸，1g氢氧化钡，碳酸钾

[步骤]

将20g己二酸与1g氢氧化钡(或1g氟化钾)在研钵中充分混合后，置于50mL圆底烧瓶中，装成蒸馏装置。蒸馏头口装一支温度计，温度计末端距瓶底0.5cm，接受瓶置于冰水浴中。在石棉网上小心加热混合物，必要时摇动蒸馏瓶，使氢氧化钡固体与熔融的酸混合。当固体完全融化后，较快地加热，直至温度达到285℃。

保持285—295℃[1]之间进行脱羧反应，带有水和少量己二酸的环戊酮慢慢蒸出，直至瓶内仅有少量干燥的残渣为止[2]，约需1.5h。

将上述馏出液移入小的分液漏斗中，加固体碳酸钾[3]使水层饱和。分去水层，有机层用无水碳酸钾干燥后，蒸馏收集128—131℃馏分，产量6—7g。

纯粹环戊酮的沸点为130.6℃，折光率n_D^{20}1.4366。

本实验约需4h。

[注释]

(1) 若温度高于300℃时，未作用的己二酸也被很快蒸出，故温度应尽可能控制于295℃以下。

(2) 如瓶内残渣不易洗掉，可加入几毫升乙醇和2—3粒氢氧化钠，放置过夜后再用水洗。

(3) 加碳酸钾既可中和蒸馏液中少量己二酸，还可起到盐析作用，减少环戊酮在水中的溶解度。

[思考题]

(1) 在本实验中，氢氧化钡的作用是什么?

(2) 除本实验的方法外，还有什么方法可用来制备环戊酮? 写出其反应方程式。

(3) 把己二酸钠盐和碱石灰的混合物熔融，得到的主要产物是什么?

(复核：沈凤嘉，蒋继宗)

4.6 羧酸的制备

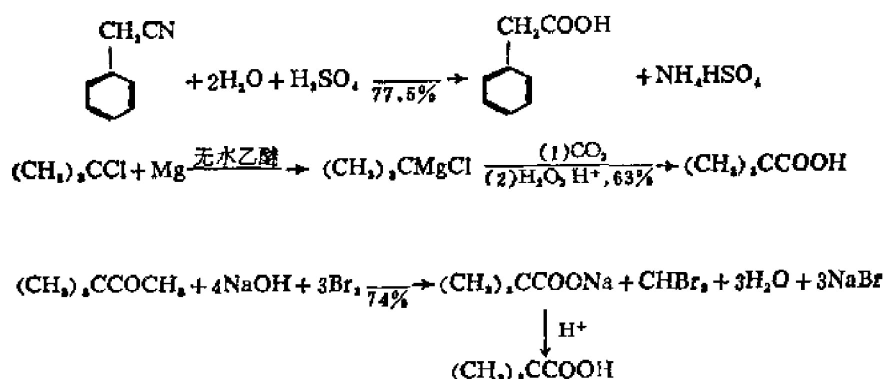
羧酸是重要的有机化工原料。制备羧酸的方法很多，最常用的是氧化法，烯、醇和醛等氧化都可以用来制备羧酸，所用的氧化剂有重铬酸钾-硫酸、高锰酸钾、硝酸、过氧化氢及过酸等。

制备脂肪族一元酸，可用伯醇为原料。羧酸不易继续氧化，又比较容易分离提纯，因此，在实验操作上比利用氧化反应由醇制备醛酮更简单。用重铬酸钾加硫酸使伯醇氧化时，因作为中间产物生成的醛容易与用作原料的醇生成半缩醛，则得到的产物中有较多的酯。

仲醇和酮的强烈氧化，也能得到羧酸，同时发生碳链断裂。例如环己醇或环己酮氧，可化

用来制备己二酸，同时产生一些降阶的二元羧酸。

腈的水解、Grignard试剂与二氧化碳作用及卤仿反应，也是实验室制备某些羧酸常用的方法。



$$(CH_3)_3CCOCH_3 + 4NaOH + 3Br_2 \xrightarrow[74\%]{} (CH_3)_3CCOONa + CHBr_3 + 3H_2O + 3NaBr$$

$$\downarrow H^+$$

$$(CH_3)_3CCOOH$$

芳烃的侧链氧化是制备芳香族羧酸最重要的方法。芳环上的支链不论长短，强烈氧化后最后都变成羧基。由于侧链氧化是从进攻与苯环相连的碳氢键开始的，所以叔丁基支链对氧化是极稳定的。

当芳环上存在卤素、硝基及磺酸基等基团时并不影响侧链的氧化，但当芳环上存在羟基和氨基时，大多数氧化剂将使分子遭受破坏而得到复杂的氧化产物；而在烷氧基和乙酰氨基存在的情况下，烷基的氧化却不受影响，并可得到高产率的羧酸。

氧化反应一般都是放热反应，所以必须严格控制反应条件和反应温度，如果反应失控，不仅破坏产物，降低收率，有时还有发生爆炸的危险。

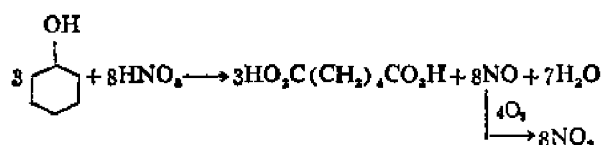
工业上大规模制备羧酸，大多采用催化氧化的方法，即在催化剂存在下，用空气作氧化剂。如萘在五氧化二钒存在下，用空气直接氧化制备邻苯二甲酸酐，苯也可用类似的方法来制备马来酸酐，苯酐和马来酸酐都是极有用的化工原料和合成中间体。

实验十六　己　二　酸
(adipic acid)

己二酸是合成尼龙-66的主要原料之一，实验室可用硝酸或高锰酸钾氧化环己醇而得。

实验方法(一)：硝酸氧化

[反应式]



[试剂]

2.5g (2.7mL，约0.05mol) 环己醇，硝酸，钒酸铵

[步骤]

在100mL的三颈瓶中，加入8mL50%硝酸[1] (10.5g，约0.085mol) 和1小粒钒酸铵。瓶

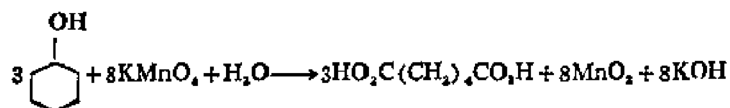
口分别安装温度计、回流冷凝管和滴液漏斗。冷凝管上端接一气体吸收装置，用碱液吸收反应中产生的氧化氮气体[2]，滴液漏斗中加入2.7mL环己醇[3]。将三颈瓶在水浴中预热到50℃左右，移去水浴，先滴入5—6滴环己醇，并加以摇振。反应开始后，瓶内反应物温度升高并有红棕色气体放出。慢慢滴入其余的环己醇，调节滴加速度[4]，使瓶内温度维持在50—60℃之间，并时加摇荡。若温度过高或过低时，可借冷水浴或热水浴加以调节。滴加完毕后（约需15min），再用沸水浴加热10min，至几乎无红棕色气体放出为止。将反应物小心倾入一外部用冷水浴冷却的烧杯中，抽滤收集析出的晶体，用少量冰水洗涤[5]，粗产物干燥后约2—2.5g，熔点149—155℃。用水重结晶后熔点151—152℃，产量约2g。

纯己二酸为白色棱状晶体，熔点153℃。

本实验约需3—4h。

实验方法(二)：高锰酸钾氧化

［反应式］



［试剂］

2g（2.1mL，0.02mol）环己醇，6g（0.038mol）高锰酸钾，10%氢氧化钠溶液，亚硫酸氢钠，浓盐酸

［步骤］

在250mL烧杯中安装机械搅拌或电磁搅拌。烧杯中加入5mL 10%氢氧化钠溶液和50mL水，搅拌下加入6g高锰酸钾。待高锰酸钾溶解后，用滴管慢慢加入2.1mL环己醇，控制滴加速度，维持反应温度在45℃左右。滴加完毕反应温度开始下降时，在沸水浴中将混合物加热5min，使氧化反应完全并使二氧化锰沉淀凝结。用玻棒蘸一滴反应混合物点到滤纸上做点滴试验。如有高锰酸盐存在，则在二氧化锰点的周围出现紫色的环，可加少量固体亚硫酸氢钠直到点滴试验呈负性为止。

趁热抽滤混合物，滤渣二氧化锰用少量热水洗涤3次。合并滤液与洗涤液，用约4mL浓盐酸酸化，使溶液呈强酸性。在石棉网上加热浓缩使溶液体积减少至约10mL左右，加少量活性炭脱色后放置结晶，得白色己二酸晶体，熔点151—152℃，产量1.5—2g。

本实验约需3—4h。

［注释］

（1）环己醇与浓硝酸切勿用同一量筒量取，二者相遇发生剧烈反应，甚至发生意外。

（2）本实验最好在通风橱中进行。因产生的氧化氮是有毒气体，不可逸散在实验室内。仪器装置要求严密不漏，如发现漏气现象，应即暂停实验，改正后再继续进行。

（3）环己醇熔点为24℃，熔融时为粘稠液体。为减少转移时的损失，可用少量水冲洗量筒，并入滴液漏斗中。在室温较低时，这样做还可降低其熔点，以免堵住漏斗。

（4）此反应为强烈放热反应，切不可大量加入，以避免反应过剧，引起爆炸。

（5）不同温度下己二酸的溶解度如下表。粗产物须用冰水洗涤，如浓缩母液可回收少量产物。

温度/℃	15	34	50	70	87	100
溶解度/g·(100g水)$^{-1}$	1.44	3.08	8.46	34.1	94.8	100

[思考题]

（1）本实验中为什么必须控制反应温度和环己醇的滴加速度？

（2）为什么有些实验在加入最后一个反应物前应预先加热（如本实验中先预热到50℃）？为什么一些反应剧烈的实验，开始时的加料速度放得较慢，等反应开始后反而可以适当加快加料速度，原因何在？

（3）粗产物为什么必须干燥后称重？并最好进行熔点测定？

（4）从给出的溶解度数据，计算己二酸粗产物经一次重结晶后损失了多少？与实际损失有否差别？为什么？

（5）从已经做过的实验中，你能否总结一下化合物的物理性质如沸点、熔点、相对密度、溶解度等，在有机实验中有哪些应用？

（复核：王清廉，沈凤嘉）

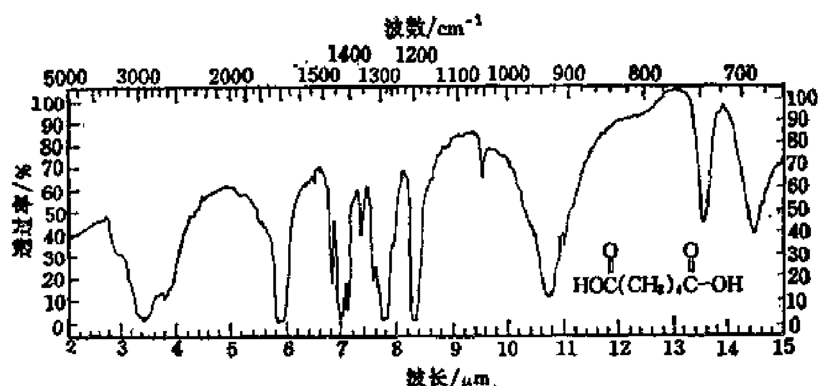
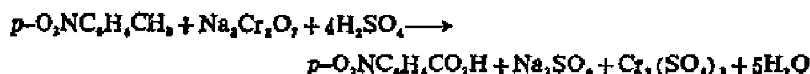


图 4.17 己二酸的红外光谱图

实验十七 对硝基苯甲酸

(*p*-nitrobenzoic acid)

[反应式]



$$p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow p\text{-}O_2NC_6H_4CO_2H + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$$

[试剂]

6g（约0.04mol）对硝基甲苯，18g（0.06mol）重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$），浓硫酸，15%硫酸溶液，5%氢氧化钠溶液

[步骤]

在250mL三颈瓶中，加入6g对硝基甲苯、18g重铬酸钠粉末及40mL水，装置搅拌器、冷凝管及滴液漏斗。在搅拌下自滴液漏斗慢慢滴入25mL浓硫酸。放热反应开始后，温度很快上升，反应混合物的颜色逐渐变深变黑。必要时可用冷水冷却，以免温度过高使对硝基甲苯挥发

而凝结在冷凝管壁上。加完硫酸后，将烧瓶在石棉网上加热，搅拌回流0.5 h，反应液呈黑色。反应过程中，冷凝管可能有白色针状的对硝基甲苯析出，这时可适当关小冷凝水，使其熔融滴下。

待反应物冷却后，在搅拌下加入80mL冰水，立即有沉淀析出。抽滤，用50mL水分两次洗涤，粗制对硝基苯甲酸为黄黑色固体。将固体放入盛有30mL5%硫酸的烧杯中，在沸水浴上加热10min，以溶解未反应的铬盐。冷却后抽滤，将所得的沉淀溶于50mL5%氢氧化钠溶液，在50℃温热后抽滤[1]，滤液中加入1 g活性炭煮沸后趁热过滤。冷却后在充分搅拌下将滤液慢慢倒入盛有60mL15%硫酸溶液的烧杯中[2]，析出黄色沉淀，抽滤，用少量冷水洗涤两次，干燥后称量，产物已足够纯净。如需进一步提纯，可用乙醇-水重结晶，产品为浅黄色的针状结晶，熔点[3]241—242℃，产量约5 g。

纯粹对硝基苯甲酸的熔点为242℃。

本实验约需5—6h。

[注释]

（1）这步的目的是除去未作用的对硝基甲苯（熔点51.3℃）和进一步除去铬盐（生成氢氧化铬沉淀）。如过滤温度太低，则对硝基苯甲酸钠也会析出而被滤去。

（2）硫酸不能反加至滤液中，否则生成的沉淀会包含一些钠盐而影响产物的纯度。中和时应使溶液呈强酸性，否则需补加少量的酸。

（3）因产物熔点太高，普通硫酸熔点浴易发生危险，最好用熔点仪测定熔点。

[思考题]

（1）解释下列操作原理：

① 反应结束后，为何要加入80mL冰水？

② 为何要将粗品放入盛有30mL5%硫酸的烧杯中在沸水浴上加热10min？

③ 为何将沉淀溶于5%氢氧化钠溶液中并在50℃附近过滤？

④ 为何最后将脱色后的滤液倒入15%硫酸中？硫酸为何不能反加至滤液中？

（2）写出下列化合物的氧化产物：

① 对甲基异丙苯　② 邻氯甲苯　③萘

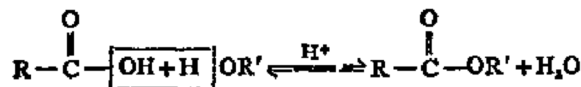
④ 对叔丁基甲苯

（复核：蒋继宗，李满）

4.7 羧酸酯的制备 酯化反应

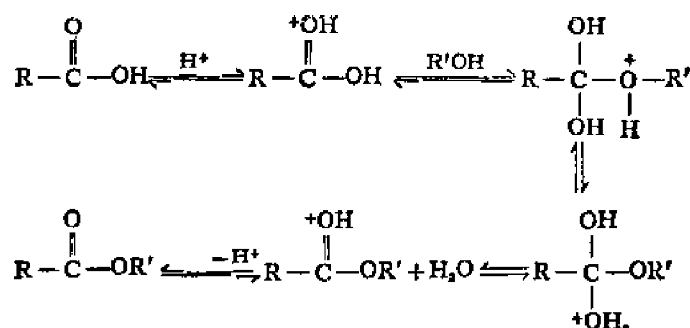
羧酸酯是一类在工业和商业上用途广泛的化合物。可由羧酸和醇在催化剂存在下直接酯化来进行制备，或采用酰氯、酸酐和腈的醇解，有时也可利用羧酸盐与卤代烷或硫酸酯的反应。

酸催化的直接酯化是工业和实验室制备羧酸酯最重要的方法，常用的催化剂有硫酸、氯化氢和对甲苯磺酸等。



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+H\,OR' \xrightleftharpoons{H^+} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'+H_2O$$

酸的作用是使羰基质子化从而提高羰基的反应活性。



整个反应是可逆的，为了使反应向有利于生成酯的方向移动，通常采用过量的羧酸或醇，或者除去反应中生成的酯或水，或者二者同时采用。

根据质量作用定律，酯化反应平衡混合物的组成可表示为：

$$K_E = \frac{[\text{酯}][\text{水}]}{[\text{酸}][\text{醇}]}$$

对于乙酸和乙醇作用生成乙酸乙酯的反应，平衡常数K_E约等于4，即用等物质的量的原料进行反应，达到平衡后只有三分之二的羧酸和醇转变为酯。

由于平衡常数在一定温度下为定值，故增加羧酸和醇的用量无疑会增加酯的产量，但究竟使用过量的酸还是过量的醇，则取决于原料是否易得、价格及过量的原料与产物容易分离与否等因素。

理论上催化剂不影响平衡混合物的组成，但实验表明，加入过量的酸，可以增大反应的平衡常数。因为过量酸的存在，改变了体系的环境，并通过水合作用除去了反应中生成的部分水。

在实践中，提高反应收率常用的方法是除去反应中形成的水，特别是大规模的工业制备中。在某些酯化反应中，醇、酯和水之间可以形成二元或三元最低恒沸物，也可以在反应体系中加入能与水、醇形成恒沸物的第三组分，如苯、四氯化碳等，以除去反应中不断生成的水，达到提高酯产量的目的。这种酯化方法，一般称为共沸酯化。究竟采取什么措施，要根据反应物和产物的性质来确定。

酯化反应的速率明显地受羧酸和醇结构的影响，特别是空间位阻。随着羧酸α及β位取代基数目的增多，反应速率可能变得很慢甚至完全不起反应。对位阻大的羧酸最好先转化为酰氯，然后再与醇反应，或在叔胺的催化下，利用羧酸盐与卤代烷反应。

酰氯和酸酐能迅速地与伯及仲醇反应生成相应的酯；叔醇在碱存在下，与酰氯反应生成卤代烷，但在叔胺（吡啶、三乙胺）存在下，可顺利地与酰氯发生酰化反应。酸酐的活性低于酰氯，但在加热的条件下可与大多数醇反应，酸（硫酸、二氯化锌）和碱（叔胺、醋酸钠等）的催化可促进酸酐的酰基化。

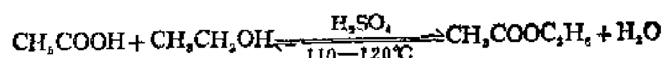
酯在工业和商业上大量用作溶剂。低级酯一般是具有芳香气味或特定水果香味的液体，自然界许多水果和花草的芳香气味，就是由于酯存在的缘故。酯在自然界以混合物的形式存在。人工合成的一些香料就是模拟天然水果和植物提取液的香味经配制而成的。

实验十八　乙 酸 乙 酯

(ethyl acetate)

[反应式]

在浓硫酸催化下，乙酸和乙醇生成乙酸乙酯：



$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \underset{110-120℃}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

为了提高酯的产量，本实验采取加入过量乙醇及不断把反应中生成的酯和水蒸出的方法。在工业生产中，一般采用加入过量的乙酸，以便使乙醇转化完全，避免由于乙醇和水及乙酸乙酯形成二元或三元恒沸物给分离带来困难。

[试剂]

15g(14.3mL，0.025mol)冰醋酸，18.4g(23mL，0.037mol)95%乙醇，浓硫酸，饱和碳酸钠，饱和氯化钙及饱和氯化钠水溶液，无水硫酸镁

[步骤]

实验方法(Ⅰ)：

在250mL三颈瓶中，加入9mL乙醇，摇动下慢慢加入12mL浓硫酸使混合均匀，并加入几粒沸石。三颈瓶一侧口插入温度计到液面下，另一侧口连接蒸馏装置，中间口安装滴液漏斗，漏斗末端应浸入液面以下，距瓶底约0.5—1cm。

仪器装好后，在滴液漏斗内加入由14mL乙醇和14.3mL冰醋酸组成的混合液，先向瓶内滴入3—4mL，然后将三颈瓶在石棉网上用小火加热到110—120℃左右，这时蒸馏管口应有液体流出，再自滴液漏斗慢慢滴入其余的混合液，控制滴加速度和馏出速度大致相等，并维持反应液温度在110—120℃之间[1]。滴加完毕后，继续加热15min，直至温度升高到130℃不再有馏出液为止。

馏出液中含有乙酸乙酯及少量乙醇、乙醚、水和醋酸，在摇动下，慢慢向粗产物中加入饱和的碳酸钠溶液（约10mL），至无二氧化碳气体逸出，酯层对pH试纸试验呈中性。移入分液漏斗，充分摇振（注意及时放气!）后静置，分去下层水相。酯层用10mL饱和食盐水洗涤后[2]，再每次用10mL饱和氯化钙溶液洗涤两次。弃去下层液，酯层自漏斗上口倒入干燥的锥形瓶中，用无水硫酸镁干燥[3]。

将干燥好的粗乙酸乙酯滤入25mL蒸馏瓶中，加入沸石后在水浴上进行蒸馏，收集73—78℃馏分[4]，产量10—12g。

实验方法(Ⅱ)：

在100mL圆底烧瓶中加入14.3mL冰醋酸和23mL乙醇，在摇动下慢慢加入7.5mL浓硫酸，混合均匀后加入几粒沸石，装上回流冷凝管。在水浴上加热回流0.5h。稍冷后，改为蒸馏装置，在水浴上加热蒸馏，直至在沸水浴上不再有馏出物为止，得粗乙酸乙酯。在摇动下慢慢向粗产物中加入饱和碳酸钠水溶液，直至不再有二氧化碳气体逸出，有机相对pH试纸呈中性为止。将液体转入分液漏斗中，摇振后静置，分去水相，有机相用10mL饱和食盐水洗涤后[2]，

再每次用10mL饱和氯化钙溶液洗涤两次。弃去下层液，酯层转入干燥的锥形瓶用无水硫酸镁干燥[3]。

将干燥后的粗乙酸乙酯滤入50mL蒸馏瓶中，在水浴上进行蒸馏，收集73—78℃馏分[4]，产量10—12g。

纯粹乙酸乙酯的沸点为77.06℃，折光率n_D^{20} 1.3727。

产物分析：

色谱仪：上分102G型；检测器：热导池，桥电流150mA；担体：白色硅藻土-102；固定液：邻苯二甲酸二壬酯（质量比15%），GDX-104①，0.5m(装于柱后部)；柱温：100℃；载气：氢气；气化温度：150℃；进样量：2μL；保留时间：水28 s，乙醇41 s，乙酸乙酯1min38s，乙酸3min6s。

本实验约需6h。

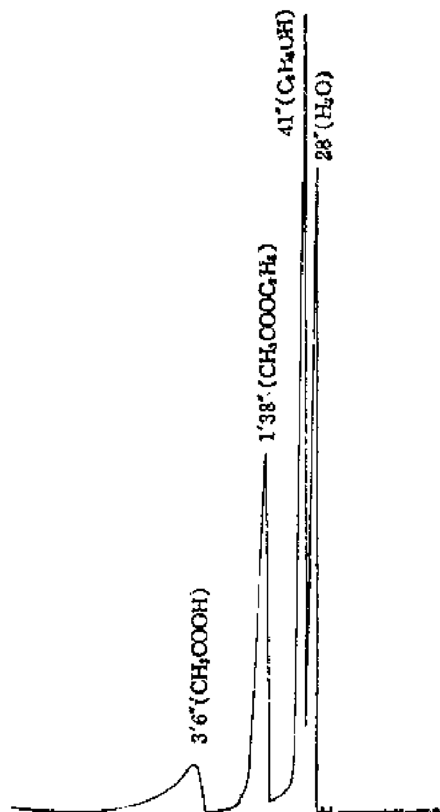


图 4.18 由乙酸乙酯等标准样品组成的气相色谱图

［注释］

（1）温度不宜过高，否则会增加副产物乙醚的含量。滴加速度太快会使醋酸和乙醇来不及作用而被蒸出。

（2）碳酸钠必须洗去，否则下一步用饱和氯化钙溶液洗去醇时，会产生絮状的碳酸钙沉淀，造成分离的困难。为减少酯在水中的溶解度（每17份水溶解1份乙酸乙酯），故这里用饱和食盐水洗。

（3）由于水与乙醇、乙酸乙酯形成二元或三元恒沸物，故在未干燥前已是清亮透明溶液，因此，不能以产品是否透明作为是否干燥好的标准，应以干燥剂加入后吸水情况而定，并放置30min，其间要不时摇动。若洗涤不净或干燥不够时，会使沸点降低，影响产率。

（4）乙酸乙酯与水或醇形成二元和三元共沸物的组成及沸点如下表：

沸点/℃	组成/%		
	乙酸乙酯	乙　醇	水
70.2	82.6	8.4	9.0
70.4	91.9		8.1
71.8	69.0	31.0	

［思考题］

（1）酯化反应有什么特点，本实验如何创造条件促使酯化反应尽量向生成物方向进行？

（2）本实验可能有哪些副反应？

① 为了使乙醇和水分开，故在柱尾填装GDX-104约0.5m。

（3）在酯化反应中，用作催化剂的硫酸量，一般只需醇质量的3%就够了，本实验方法（I）为何用了12mL，方法（II）中用了7mL？

（4）如果采用醋酸过量是否可以？为什么？

（复核：王清廉，蒋继宗）

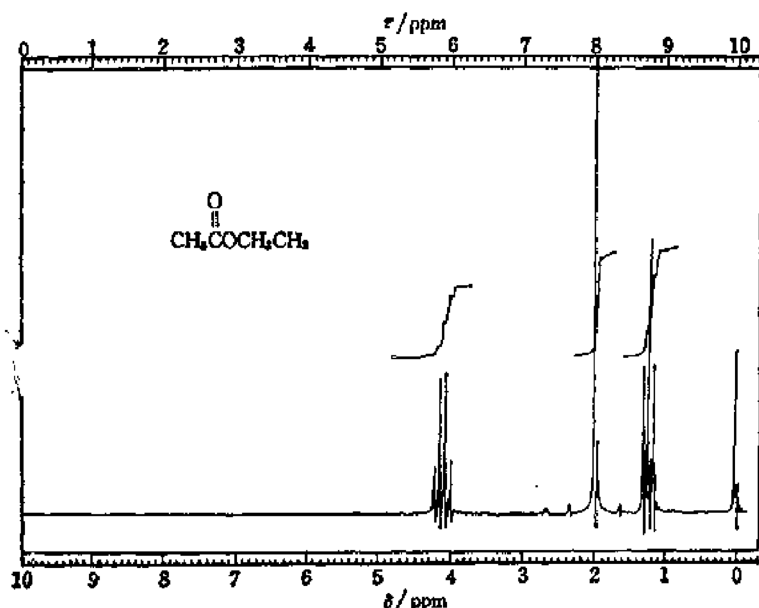


图 4.19 乙酸乙酯的核磁共振谱图

实验十九 乙酸异戊酯

(isoamyl acetate)

［反应式］



$CH_3CO_2H + (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3CO_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2 + H_2O$

［试剂］

8.8g(10.8mL，0.1mol)异戊醇，13.5g(12.8mL，0.225mol)冰醋酸，5%碳酸氢钠水溶液，饱和氯化钠水溶液，无水硫酸镁，浓硫酸

［步骤］

1．制备

在50mL干燥的圆底烧瓶中加入10.8mL异戊醇和12.8mL冰醋酸，摇动下慢慢加入2.5mL浓硫酸，混匀后[1]加入几粒沸石，装上回流冷凝管，在石棉网上用小火加热回流1h。

将反应物冷至室温，小心转入分液漏斗中，用25mL冷水洗涤烧瓶，并将涮洗液合并至分液漏斗中。摇振后静置，分出下层水溶液，有机相用15mL5%碳酸氢钠溶液洗涤[2]，以除去粗酯中少量的醋酸杂质。静置后分去下层水溶液，再用15mL5%的碳酸氢钠水溶液洗涤一次，至水溶液对pH试纸呈碱性为止。然后再用10mL饱和的氯化钠水溶液[3]洗涤一次。分出水层，酯层转入锥形瓶中，用1—2g无水硫酸镁干燥。粗产物滤入圆底烧瓶中，蒸馏收集138—143℃馏分，

产量约9g。

纯粹乙酸异戊酯的沸点为142.5℃，折光率n_D^{20}1.4003。

2．产物分析

色谱仪：SP-2305；检测器：热导池，桥流200mA；色谱柱φ4mm×200cm；担体：6201红色担体60—80目；固定液：聚乙二醇(PEG-20M)；柱温：100℃；载气：氢气，流速30mL/min；气化室温度：200℃；检测室温度：100℃；进样量：1μL。

本实验约需5—6h。

[注释]

（1）假如浓硫酸与有机物混合不均匀，加热时会使有机物炭化，溶液发黑。

（2）用碳酸氢钠溶液洗涤时，有大量的二氧化碳产生，因此开始时不要塞住分液漏斗，摇荡漏斗至无明显的气泡产生后再塞住摇振，洗涤时应注意及时放气。

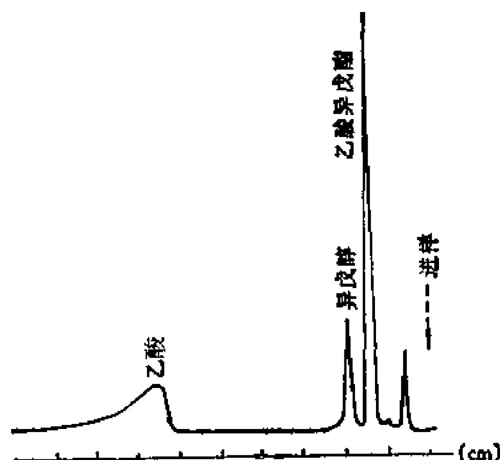


图 4.20 由乙酸异戊酯等标准样组成的气相色谱图

（3）氯化钠饱和液不仅降低酯在水中的溶解度（0.16g/100mL），而且可以防止乳化，有利分层，便于分离。

[思考题]

（1）制备乙酸乙酯时，使用过量的醇，本实验为何要用过量的乙酸？如使用过量的异戊醇有什么不好？

（2）画出分离提纯乙酸异戊酯的流程图，各步洗涤的目的何在？

（复核：蒋继宗，沈凤嘉）

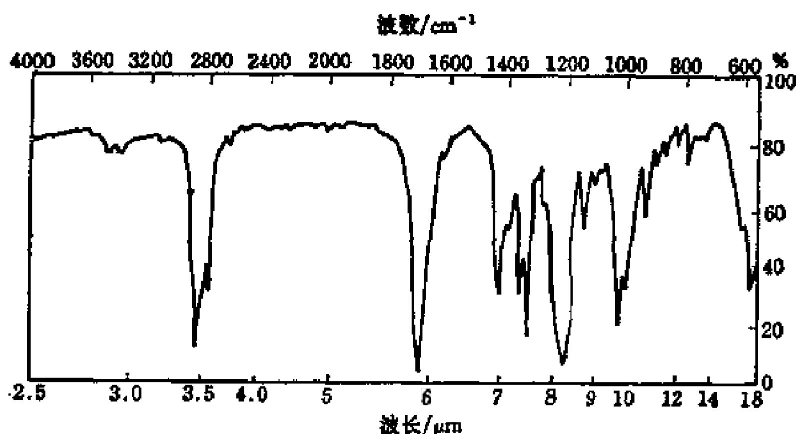


图 4.21 乙酸异戊酯的红外光谱图

实验二十 乙酰水杨酸

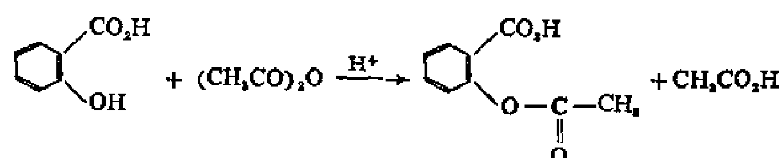
(acetyl salicylic acid)

乙酰水杨酸，通常称为阿斯匹灵(aspirin)，是由水杨酸（邻羟基苯甲酸）和乙酸酐合成

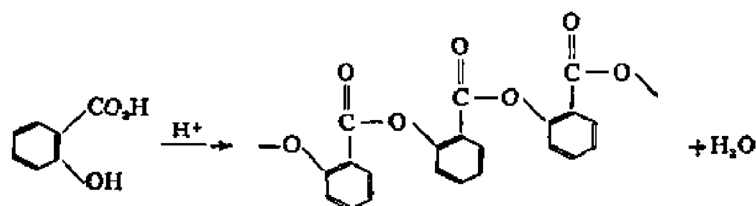
的。早在18世纪，人们已从柳树皮中提取了水杨酸，并注意到它可以作为止痛、退热和抗炎药，不过对肠胃刺激作用较大。19世纪末，人们终于成功地合成了可以替代水杨酸的有效药物——乙酰水杨酸，直到目前，阿斯匹灵仍然是一个广泛使用的具有解热止痛作用治疗感冒的药物。

水杨酸是一个具有酚羟基和羧基双官能团化合物，能进行两种不同的酯化反应。当与乙酸酐作用时，可以得到乙酰水杨酸，即阿斯匹灵；如与过量的甲醇反应，生成水杨酸甲酯，它是第一个作为冬青树的香味成分被发现的，因此通称为冬青油。本实验将进行前一个反应的试验。

［反应式］



在生成乙酰水杨酸的同时，水杨酸分子之间可以发生缩合反应，生成少量的聚合物：



乙酰水杨酸能与碳酸氢钠反应生成水溶性钠盐，而副产物聚合物不能溶于碳酸氢钠，这种性质上的差别可用于阿斯匹灵的纯化。

可能存在于最终产物中的杂质是水杨酸本身，这是由于乙酰化反应不完全或由于产物在分离步骤中发生水解造成的。它可以在各步纯化过程和产物的重结晶过程中被除去。与大多数酚类化合物一样，水杨酸可与三氯化铁形成深色络合物；阿斯匹灵因酚羟基已被酰化，不再与三氯化铁发生颜色反应，因此杂质很容易被检出。

［试剂］

2g(0.014mol)水杨酸，5.4g(5mL，0.05mol)乙酸酐，饱和碳酸氢钠水溶液，1%三氯化铁溶液，乙酸乙酯，浓硫酸，浓盐酸

［步骤］

在125mL锥形瓶中加入2g水杨酸、5mL乙酸酐[(1)]和5滴浓硫酸，旋摇锥形瓶使水杨酸全部溶解后，在水浴上加热5—10min，控制浴温在85—90℃。冷至室温，即有乙酰水杨酸结晶析出。如不结晶，可用玻棒磨擦瓶壁并将反应物置于冰水中冷却使结晶产生。加入50mL水，将混合物继续在冰水浴中冷却使结晶完全。减压过滤，用滤液反复淋洗锥形瓶，直至所有晶体被收集到布氏漏斗。每次用少量冷水洗涤结晶几次，继续抽吸将溶剂尽量抽干。粗产物转移至表面皿上，在空气中风干，称重，粗产物约1.8g。

将粗产物转移至150mL烧杯中，在搅拌下加入25mL饱和碳酸氢钠溶液，加完后继续搅拌几分钟，直至无二氧化碳气泡产生。抽气过滤，副产物聚合物应被滤出，用5—10mL水冲洗漏

斗，合并滤液，倒入预先盛有4—5mL浓HCl和10mL水配成溶液的烧杯中，搅拌均匀，即有乙酰水杨酸沉淀析出。将烧杯置于冰浴中冷却，使结晶完全。减压过滤，用洁净的玻塞挤压滤并，尽量抽去滤液，再用冷水洗涤2—3次，抽干水分。将结晶移至表面皿上，干燥后约1.5g，熔点133—135℃[2]。取几粒结晶加入盛有5mL水的试管中，加入1—2滴1%三氯化铁溶液，观察有无颜色反应。

为了得到更纯的产品，可将上述结晶的一半溶于最少量的乙酸乙酯中（约需2—3mL），溶解时应在水浴上小心地加热。如有不溶物出现，可用预热过的玻璃漏斗趁热过滤。将滤液冷至室温，阿斯匹灵晶体析出。如不析出结晶，可在水浴上稍加浓缩，并将溶液置于冰水中冷却，或用玻棒磨擦瓶壁，抽滤收集产物，干燥后测熔点。

乙酰水杨酸为白色针状晶体，熔点135—136℃。

本实验约需4h。

［注释］

（1）乙酸酐应是新蒸的，收集139—140℃馏分。

（2）乙酰水杨酸易受热分解，因此熔点不很明显，它的分解温度为128—135℃。测定熔点时，应先将热载体加热至120℃左右，然后放入样品测定。

［思考题］

（1）制备阿斯匹灵时，加入浓硫酸的目的何在？

（2）反应中有哪些副产物？如何除去？

（3）阿斯匹灵在沸水中受热时，分解而得到一种溶液，后者对三氯化铁呈阳性试验，试解释之，并写出反应方程式。

（复核：王清廉，曹小平）

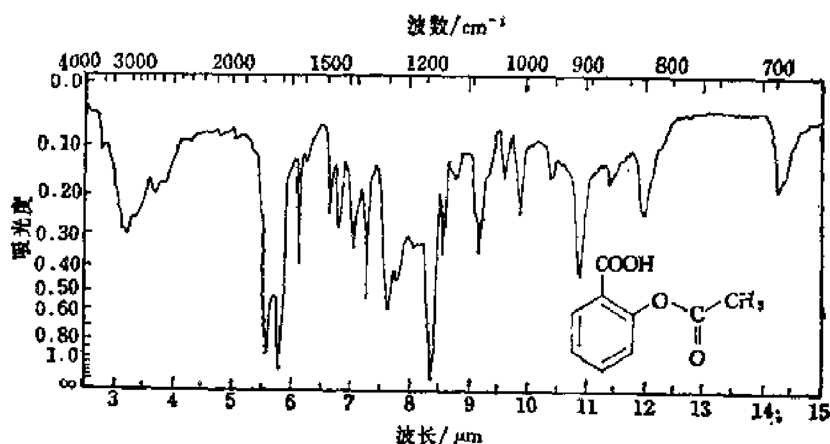


图 4.22 乙酰水杨酸（阿斯匹灵）在$HCCl_3$中的红外光谱图

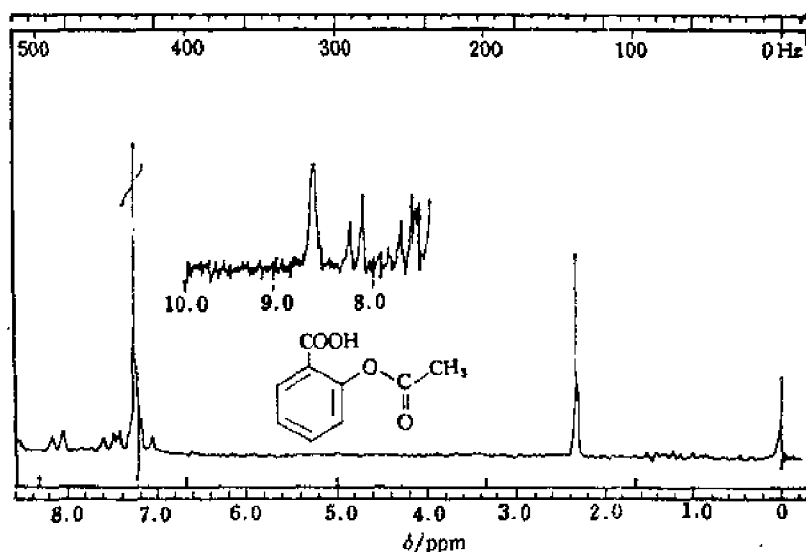


图 4.23 乙酰水杨酸（阿斯匹灵）的核磁共振谱图

实验二十一 苯甲酸乙酯

(ethyl benzoate)

[反应式]



[试剂]

8g (0.066mol) 苯甲酸，20mL (0.34mol) 无水乙醇 (99.5%)，苯，浓硫酸，碳酸钠，乙醚，无水氯化钙

[步骤]

在100mL圆底烧瓶中，加入8g苯甲酸、20mL无水乙醇、15mL苯和3mL浓硫酸，摇匀后加入几粒沸石，再装上分水器，从分水器上端小心加水至分水器支管处然后再放去6mL[1]，分水器上端接一回流冷凝管（见图4·12）。

将烧瓶在水浴上加热回流，开始时回流速度要慢，随着回流的进行，分水器中出现了上、中、下三层液体[2]，且中层越来越多。约2h后，分水器中的中层液体已达5—6mL左右，即可停止加热。放出中、下层液体并记下体积。继续用水浴加热，使多余的乙醇和苯蒸至分水器中（当充满时可由活塞放出，注意放时应移去火源）。

将瓶中残液倒入盛有60mL冷水的烧杯中，在搅拌下分批加入碳酸钠粉末[3]至无二氧化碳气体产生（用pH试纸检验至呈中性）。

用分液漏斗分去粗产物[4]，用20mL乙醚萃取水层。合并粗产物和醚萃取液，用无水氯化钙干燥。水层倒入公用的回收瓶回收未反应的苯甲酸[5]。先用水浴蒸去乙醚，再在石棉网上加热，收集210—213℃的馏分，产量7—8g[6]。

纯粹苯甲酸乙酯的沸点为213℃，折光率n_D^{20}1.5001。

本实验约需5—6 h。

［注释］

（1）根据理论计算，带出的总水量约2g左右。因本反应是借共沸蒸馏带走反应中生成的水，根据注释（2）计算，共沸物下层的总体积约为6mL。

（2）下层为原来加入的水。由反应瓶中蒸出的馏液为三元共沸物（沸点为64.6℃，含苯74.1%、乙醇18.5%、水7.4%）。它从冷凝管流入水分离器后分为两层，上层占84%（含苯86.0%、乙醇12.7%、水1.3%），下层占16%（含苯4.8%、乙醇52.1%、水43.1%），此下层即为水分离器中的中层。

（3）加碳酸钠的目的是除去硫酸及未作用的苯甲酸，要研细后分批加入，否则会产生大量泡沫而使液体溢出。

（4）若粗产物中含有絮状物难以分层，则可直接用25mL乙醚萃取。

（5）可用盐酸小心酸化用碳酸钠中和后分出的水溶液，至溶液对pH试纸呈酸性，抽滤析出的苯甲酸沉淀，并用少量冷水洗涤后干燥。

（6）本实验也可按下列步骤进行：

将8g苯甲酸、25mL无水乙醇、3mL浓硫酸混合均匀，加热回流3h后，改成蒸馏装置。蒸去乙醇后处理方法同上。

［思考题］

（1）本实验应用什么原理和措施来提高该平衡反应的产率的？

（2）实验中，你是如何运用化合物的物理常数分析现象和指导操作的？

（3）图4.25—4.28是苯甲酸、苯甲酸乙酯、苯甲酰氯、苯甲酸酐、苯甲酰胺的红外光谱图。试指出每个化合物的特征吸收峰。在这些化合物中羰基吸收带的位置有什么变化？

（复核：蒋继宗，梁有民）

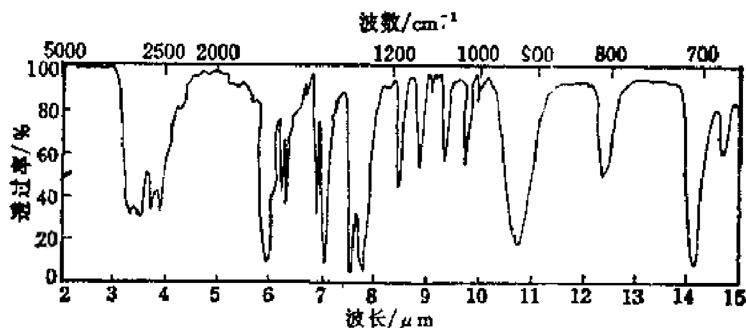


图 4.24 苯甲酸的红外光谱图

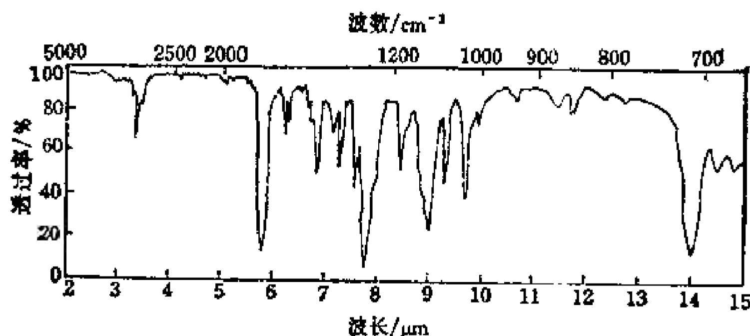


图 4.25 苯甲酸乙酯的红外光谱图

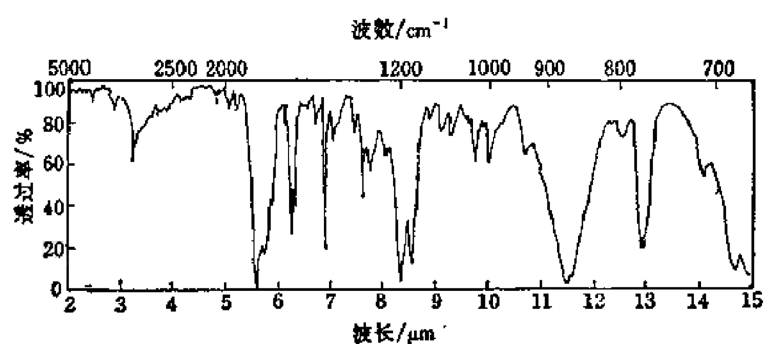


图 4.26 苯甲酰氯的红外光谱图

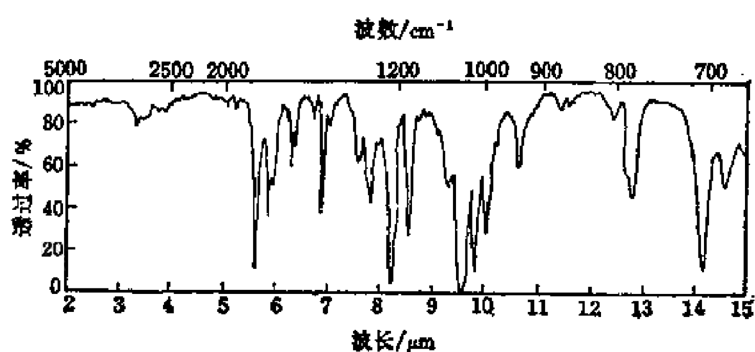


图 4.27 苯甲酸酐的红外光谱图

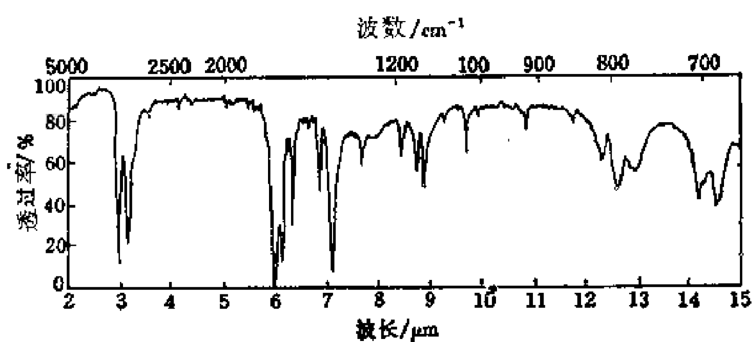


图 4.28 苯甲酰胺的红外光谱图

4.8 Fridel-Crafts反应

Fridel-Crafts反应是向芳环上引入烷基和酰基最重要的方法，在合成上具有很大的实用价值。

Fridel-Crafts烃基化指芳烃在Lewis酸催化下的烃化反应。

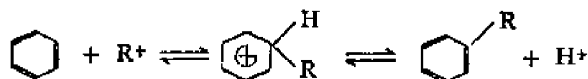


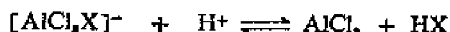
$$ArH + RX \xrightarrow{AlCl_3} ArR + HX$$

通常用无水三氯化铝作催化剂，其它催化剂（$ZnCl_2$，$FeCl_3$，BF_3及质子酸HF和H_2SO_4等）针对不同的反应对象也有类似的催化活性。除卤代烷（包括芳烷基卤，如$ArCH_2Cl$，$ArCHCl_2$）外，其它能产生碳正离子的化合物如烯、醇等也可作为烷基化试剂。使用多卤代烷，可得到二芳基和多芳基烷烃，卤代芳烃不能发生烃基化反应。

烃化是典型的芳环亲电取代反应：

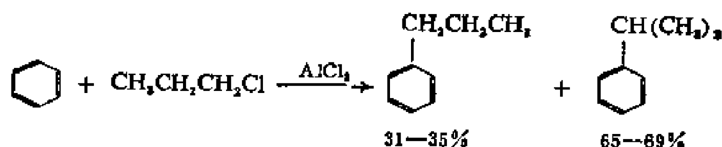




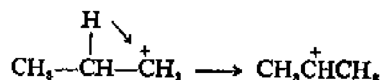


催化剂的作用，是协助产生亲电试剂——碳正离子。由于三氯化铝反应后又重新产生，故用量为催化量的。

烃化反应的局限性，一是由于生成的烷基苯比苯更活泼，容易发生多元取代，生成二烷基和多烷基苯，这可通过加入大大过量的芳烃和控制反应温度来加以抑制；二是发生重排反应，由于反应是通过碳正离子机理来进行的，可以预料，当使用伯和某些仲卤代烷时，主要得到烷基结构改变的重排产物。例如：



显然这是由于生成的伯碳正离子不稳定，容易重排成更稳定的仲或叔碳正离子：



重排的程度取决于试剂的性质、温度、溶剂及催化剂等因素，因此，烃化反应不能用来制备侧链上含三个碳原子以上的直链烷基苯。

工业上通常用烯烃作烃化试剂，使用三氯化铝-氯化氢-烃的液态络合物、磷酸、无水氟化氢及浓硫酸等作催化剂。

烃化反应是放热反应，但它有一个诱导期，所以操作时要注意温度的变化。

由于三氯化铝遇水或潮气会分解失效，故反应时所用仪器和试剂都应是干燥和无水的。

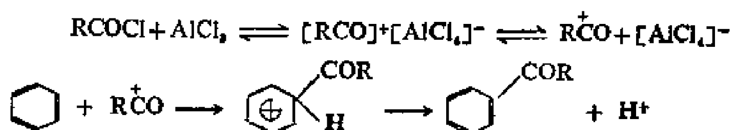
Fridel-Crafts酰基化是制备芳香酮的主要方法。在无水三氯化铝存在下，酰氯或酸酐与活泼的芳香化合物反应，得到高产率的烷基芳基酮或二芳基酮。







反应历程如下：





三氯化铝的作用是产生亲电试剂——酰基阳离子（$R-\overset{+}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow R-C\equiv\overset{+}{O}:$）。酰基化反应与烷基化反应不同，烷基化反应所用三氯化铝是催化量的（0.1mol），而在酰基化反应中，当用酰氯作酰基化试剂时，三氯化铝的用量约为1.1mol，因三氯化铝与反应中产生的芳香酮形成络合物$[ArCOR]^+[AlCl_4]^-$，当使用酸酐时，则需使用2.1mol，因反应中产生的有机酸也会与三氯化铝反应。



制备反应中，常用酸酐代替酰氯作酰化试剂。这是由于与酰氯相比，酸酐原料易得，纯度高；操作方便，无明显的副反应或有害气体放出；反应平稳且产率高，产生的芳酮容易提纯。一些二元酸酐如马来酸酐及邻苯二甲酸酐通过酰基化反应制得的酮酸是重要的有机合成中间体。

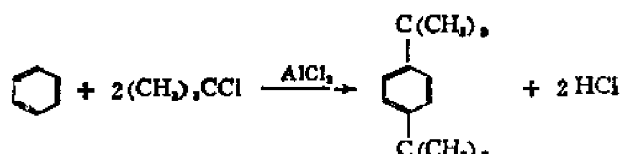
与烷基化反应的另一不同点是，酰化反应由于酮基的致钝作用，阻碍了进一步的取代发生，故产物纯度高，不存在烷基化反应的多元取代产物，因此，制备纯净的侧链烷基苯通常是通过酰化反应接着还原羰基来实现的。酰基化反应也不存在烃化反应中的重排反应，这是由于酰基阳离子通过共振作用增加了稳定性。

酰化反应通常用过量的芳烃或二硫化碳、二氯甲烷和硝基苯等作为反应的溶剂。

实验二十二 对二叔丁基苯

(*p*-di-*t*-butylbenzene)

[反应式]



[试剂]

8.5g（10mL，0.09mol）叔丁基氯，4.4g（5mL，0.056mol）无水苯，无水三氯化铝，乙醚，甲醇，无水硫酸镁

[步骤]

迅速称取1g无水三氯化铝[1]置于带塞的试管中备用。

在100mL干燥的圆底烧瓶中[2]，加入10mL叔丁基氯和5mL无水苯，装上Y型管，Y型管一口安装插入瓶底的温度计，另一口连接气体吸收装置[3]。将烧瓶置于冰水浴中，冷却至5℃以下，迅速加入三分之一的无水氯化铝，在冰水浴中摇荡使充分混合。诱导期之后，开始发生反应，冒泡并放出氯化氢气体。5min后分两批加入余下的无水氯化铝，中间间隔10—15min，并不断摇荡，保持反应温度在5—10℃之间，到无明显的氯化氢气体放出为止，析出白色固体。

将烧瓶从冰浴中移出，在室温下放置5min后，加入10mL冰水分解反应物。然后用20mL乙醚分两次提取反应产物，用玻棒或刮刀帮助溶解固体。将溶液转入分液漏斗，静置后弃去水层，醚层用等体积饱和氯化钠溶液洗涤后，加入无水硫酸镁干燥。将干燥后的溶液滤入一锥形

瓶，在水浴上蒸去乙醚，并用水泵减压除去残留溶剂，得到的油状物冷却时应当固化。用10mL甲醇溶解粗产物，然后置于冰浴让其自然冷却，可得到漂亮的针状或片状结晶，减压过滤，用少量冷甲醇洗涤产物，干燥后得对二叔丁基苯2—3g，熔点77—78℃。

纯粹对二叔丁基苯为白色结晶，熔点78℃。

本实验约需4h。

［注释］

（1）无水三氯化铝的质量是实验成败的关键之一，研细、称量及投料均要迅速，避免长时间暴露在空气中。

（2）本实验也可用锥形瓶代替烧瓶，用外部冰浴冷却控制反应温度，锥形瓶应通过插有玻璃管的橡皮塞连接气体吸收装置。

（3）烧瓶最好通过干燥管连接气体吸收装置，以隔绝潮气，吸收装置的玻璃漏斗应略有倾斜，使漏斗口一半在水面上，这样既能防止气体逸出，又能防止水被倒吸至反应瓶中。

［思考题］

（1）本实验中，烃化反应为什么要在5—10℃进行？温度过高有什么不好？

（2）重结晶后的母液中含有哪些可能的副产物？

（复核：虞亚川，张炜）

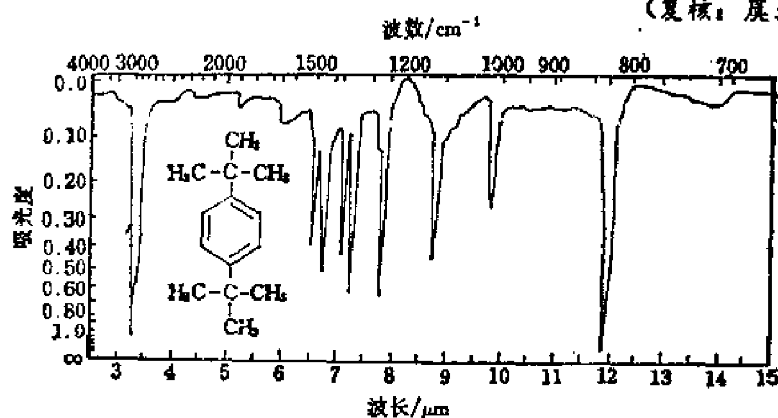


图 4.29 对二叔丁基苯的红外光谱图

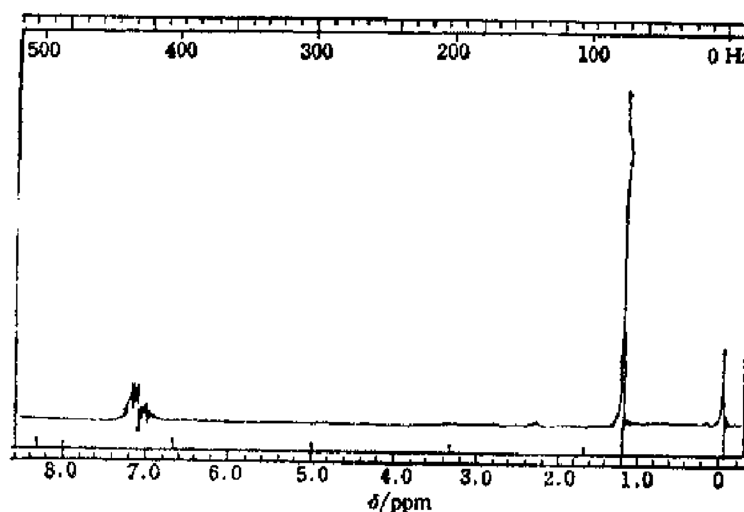
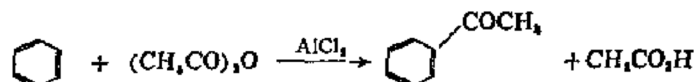


图 4.30 对二叔丁基苯的核磁共振谱图

实验二十三　苯　乙　酮
(aceto phenone)

［反应式］



［试剂］

7.5g (7mL, 0.072mol) 乙酸酐，30mL (0.34mol) 无水苯，20g (0.15mol) 无水三氯化铝，浓盐酸，苯，5%氢氧化钠溶液，无水硫酸镁

［步骤］

在250mL三颈瓶中[1]，分别装置冷凝管和滴液漏斗，冷凝管上端装一氯化钙干燥管，干燥管再与氯化氢气体吸收装置相连。

迅速称取20g经研细的无水三氯化铝[2]，加入三颈瓶中，再加入30mL无水苯，塞住另瓶口。自滴液漏斗慢慢滴加7mL乙酸酐，控制滴加速度勿使反应过于激烈，以三颈瓶稍热为宜。边滴加边摇荡三颈瓶，约10—15min滴加完毕。加完后，在沸水浴上回流15—20min，直至不再有氯化氢气体逸出为止。

将反应物冷至室温，在搅拌下倒入盛有50mL浓盐酸和50g碎冰的烧杯中进行分解（在通风橱进行）。当固体完全溶解后，将混合物转入分液漏斗，分出有机层，水层每次用10mL苯萃取两次。合并有机层和苯萃取液，依次用等体积的5%氢氧化钠溶液和水洗涤一次，用无水硫酸镁干燥。

将干燥后的粗产物先在水浴上蒸去苯[3]，再在石棉网上蒸去残留的苯，当温度上升至140℃左右时，停止加热，稍冷却后改换为空气冷凝装置[4]，收集198—202℃馏分[5]，产量约5—6g。

纯粹苯乙酮的沸点为202.0℃，熔点20.5℃，折光率n_D^{20}1.5372。

本实验约需6h。

［注释］

(1) 本实验所用仪器和试剂均需充分干燥，否则影响反应顺利进行，装置中凡是和空气相通的部位，应装置干燥管。

(2) 见实验二十二对二叔丁基苯注释(1)，可在带塞的锥形瓶中称量。

(3) 由于最终产物不多，宜选用较小的蒸馏瓶，苯溶液可用分液漏斗分批加入蒸馏瓶中，见图1.7(3)。

(4) 为减少产品损失，可用一根2.5cm长、外径与支管相仿的玻管代替，玻管与支管可借医用橡皮管连接。

*(5) 也可用减压蒸馏。苯乙酮在不同压力下的沸点列表如下：

压力/mmHg	4	6	6	7	8	9	10	25
沸点/℃	60	64	68	71	73	76	78	98

压力/mmHg	30	40	50	60	100	150	200
沸点/℃	102	109.4	115.5	120	133.6	146	155

* 1mmHg=133.3224Pa。

[思考题]

（1）水和潮气对本实验有何影响？在仪器装置和操作中应注意哪些事项？为什么要迅速称取无水三氯化铝？

（2）反应完成后为什么要加入浓盐酸和冰水的混合液？

（3）在烷基化和酰基化反应中，三氯化铝的用量有何不同？为什么？

（4）下列试剂在无水三氯化铝存在下相互作用，应得到什么产物？

①过量苯 + $ClCH_2CH_2Cl$； ②氯苯和丙酸酐；

③甲苯和邻苯二甲酸酐； ④溴苯和乙酸酐。

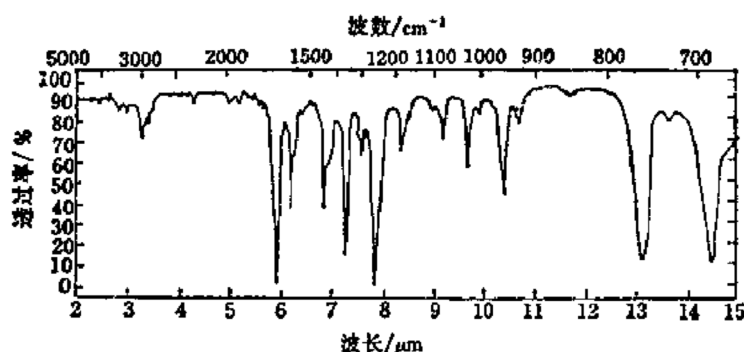


图 4.31 苯乙酮的红外光谱图

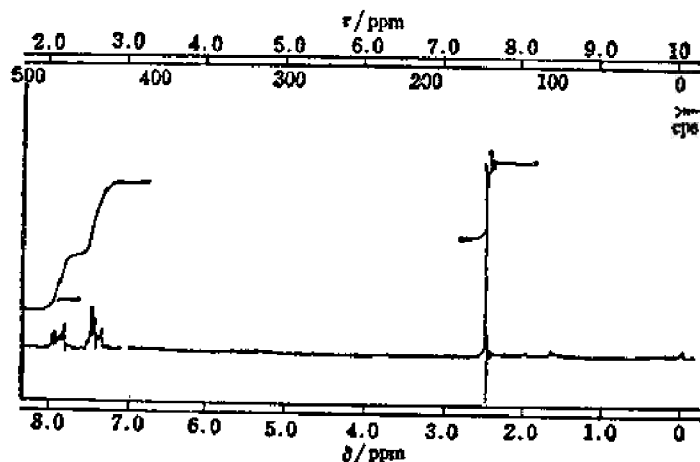


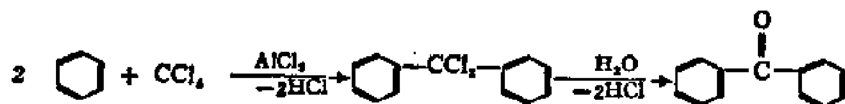
图 4.32 苯乙酮的核磁共振谱图

实验二十四 二 苯 酮

(benzophenone)

实验方法(一)：由四氯化碳和无水苯在无水三氯化铝催化下制备

[反应式]



[试剂]

6g（约0.046mol）无水三氯化铝，7g（8mL，0.09mol）无水苯，21mL四氯化碳，无水硫酸镁

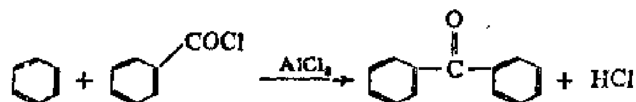
[步骤]

在250mL三颈瓶[1]上，分别装置搅拌器、冷凝管和Y型管。冷凝管上端装一氯化钙干燥管，后者再接一气体吸收装置。Y型管上分别装置滴液漏斗和温度计。

迅速称取6g无水三氯化铝，置于三颈瓶中，再加入14mL四氯化碳。将三颈瓶在冷水浴中冷却到10—15℃，开动搅拌，自滴液漏斗中慢慢滴入8mL无水苯及7mL四氯化碳的混合液，维持反应温度在5—10℃之间[2]，约10—15min滴完。加完后，在10℃左右继续搅拌1h。然后将三颈瓶浸入冰水浴，在搅拌下慢慢滴加100mL水。加完后改为蒸馏装置，在水浴上尽量蒸去四氯化碳及未反应的苯。再在石棉网上用小火加热蒸馏0.5h，以除去残留的四氯化碳[3]，并促使二苯二氯甲烷水解完全。分出下层粗产物，水层用蒸出的四氯化碳萃取一次，合并后用无水硫酸镁干燥。先在常压下蒸去四氯化碳，当温度升至90℃左右时停止加热，稍冷后再进行减压蒸馏，收集156—159℃/1.33kPa(10mmHg)的馏分。产物冷却后固化[4]，熔点47—48℃，产量6—7g。

实验方法(二)：由苯甲酰氯和无水苯在无水三氯化铝催化下制备

[反应式]



[试剂]

7.5g（0.055mol）无水三氯化铝，30mL（0.34mol）无水苯，7.3g（6mL，0.05mol）苯甲酰氯，浓盐酸，5%氢氧化钠，无水硫酸镁

[步骤]

在250mL三颈瓶上分别装置搅拌器、冷凝管和滴液漏斗，冷凝管上端装一氯化钙干燥管，后者再接气体吸收装置。

迅速称取7.5g无水三氯化铝放入三颈瓶中，再加入30mL无水苯。开动搅拌，自滴液漏斗滴加6mL新蒸馏过的苯甲酰氯。反应液由无色变为黄色，三氯化铝逐渐溶解。加完后（约需10min），在50℃水浴上加热1.5—2h。至无氯化氢气体逸出。此时反应液为深棕色。将三颈瓶浸入冰水浴中，慢慢滴加50mL冰水和25mL浓盐酸的混合液，分解反应产物。分解完全后，分出苯层，依次用15mL 5%的氢氧化钠及15mL水各洗一次，粗产物用无水硫酸镁干燥。

干燥后的液体按实验方法（一）处理，产量约5g。

纯粹二苯酮的熔点为49℃[5]。

本实验约需8h。

[注释]

（1）见实验二十三苯乙酮注释(1)。

（2）若温度低于5℃，则反应缓慢，高于10℃时则有焦油状物产生。

（3）约可回收14mL四氯化碳，其中含少量苯。

（4）冷却后有时不易立即得到结晶，这是由于形成低熔点（26℃）β型二苯酮之故。也可用石油醚（30—60℃）进行重结晶，代替减压蒸馏。

（5）二苯酮有多种晶形，α型熔点49℃，β型熔点26℃，γ型熔点45—48℃，δ型熔点51℃。

［思考题］

（1）本实验方法（一）中为什么是四氯化碳过量而不是苯过量？如苯过量有什么结果？

（2）反应完成后，加入水（方法一）或浓盐酸与冰水的混合液（方法二）的目的是什么？

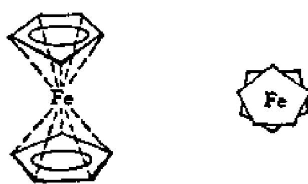
（复核：蒋继宗，蔡关兴）

实验二十五　乙酰二茂铁

(acetylferrocene)

1951年二茂铁的发现（Kealey和Pauson）是有机化学的一个重要事件。二茂铁是橙色的固体，它是由两个环戊二烯负离子与亚铁离子结合而成的，具有反常的稳定性，加热到470℃以上才开始分解。可用作火箭燃料的添加剂、汽油的抗爆剂和紫外光吸收剂等。

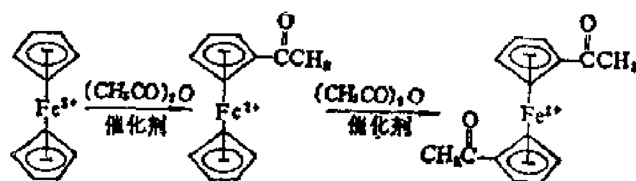
二茂铁具有类似夹心面包似的夹层结构。



即铁原子夹在两个环中间，依靠环中π电子成键，10个碳原子等同地与中间的亚铁离子键合，后者的外电子层含有18个电子，达到惰性气体氪的电子结构，分子有一个对称中心，两个环是交错的。二茂铁的发现与合成对传统的价键理论提出了挑战，它标志着有机金属化合物一个新领域的开始，许多过渡金属都能形成同类型的化合物。

二茂铁具有类似于苯的一些芳香性，比苯更容易发生亲电取代反应，例如Fridel-Crafts反应。但对氧化的敏感性限制了它在合成中的应用，二茂铁的反应通常需在隔绝空气下进行。

酰化时由于催化剂和反应条件不同，可得到一乙酰二茂铁或1,1′-二乙酰二茂铁：



与苯的衍生物的反应相似，由于乙酰基的致钝作用，使两个乙酰基并不在一个环上。虽然二茂铁的交叉构象是占优势的，但发现二乙酰基二茂铁只有一种，说明环戊二烯能够绕着与金属键合的轴旋转。

［试剂］

1g（0.0054mol）二茂铁，10.8g（10mL，0.10mol）乙酸酐，磷酸，碳酸氢钠，石油醚（60—90℃）

［步骤］

（1）乙酰二茂铁的制备

在100mL圆底烧瓶中，加入1g二茂铁和10mL乙酸酐，在摇荡下用滴管慢慢加入2mL 85%的磷酸。加完后用装有氯化钙干燥管的塞子塞住瓶口，在沸水浴上加热15min，并时加摇荡。然后将反应混合物倾入盛有40g碎冰的400mL的烧杯中，并用10mL冷水涮洗烧瓶，将涮洗液并入烧杯。在搅拌下，分批加入固体碳酸氢钠，到溶液呈中性为止[1]，约需20—25g碳酸氢钠。将中和后的反应混合物置于冰浴中冷却15min，抽滤收集析出的橙黄色固体，每次用50mL冰水洗涮两次，压干后在空气中干燥，用石油醚（60—90℃）重结晶，产物约0.3g，熔点84—85℃。

纯粹二茂铁的熔点为85℃。

（2）乙酰二茂铁的薄层层析

取少许干燥后的粗产物溶于苯，在硅胶G板上点样，用30∶1的苯-乙醇（体积比）作展开剂，层析板上从上到下出现黄色、橙色和红色三个点，分别代表二茂铁、乙酰二茂铁和1,1′-二乙酰基二茂铁，测定其R_f值。

本实验约需4—6h。

［注释］

（1）中和时因逸出大量二氧化碳，出现激烈鼓泡，应小心操作。最好用pH试纸检验溶液的酸碱性，但如果反应混合物色泽较深用pH试纸有困难时，可以加碳酸氢钠至气泡消失作为中和完成的判断标准。

［思考题］

（1）二茂铁酰化时形成二酰基二茂铁时，第二个酰基为什么不能进入第一个酰基所在的环上？

（2）二茂铁比苯更容易发生亲电取代，为什么不能用混酸进行硝化？

（复核：王清廉，李瀛）

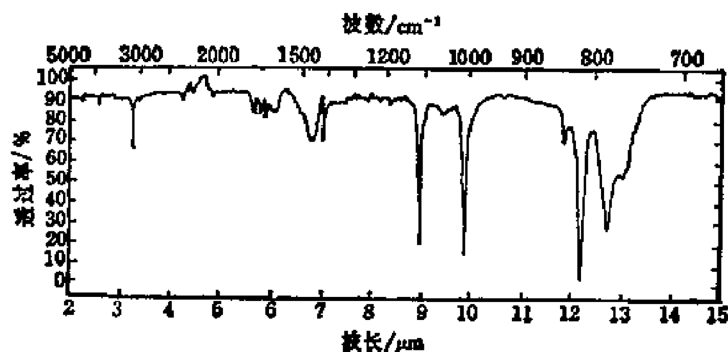


图 4.33 二茂铁的红外光谱图

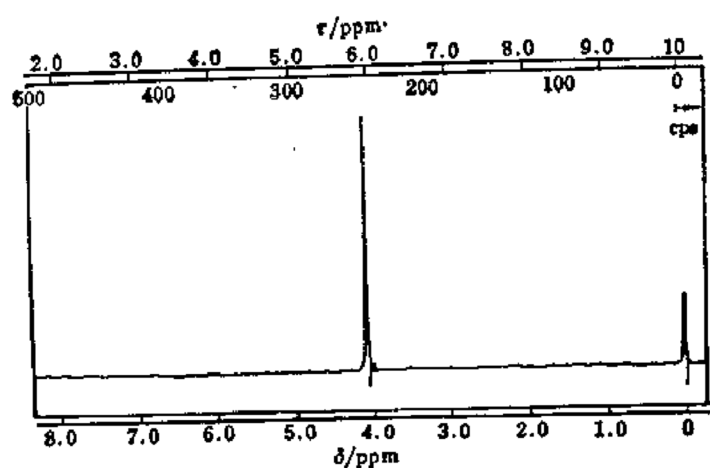


图 4.34　二茂铁的核磁共振谱图

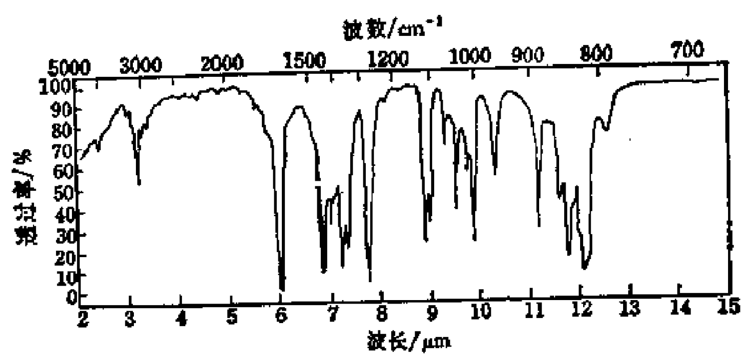


图 4.35　乙酰二茂铁的红外光谱图

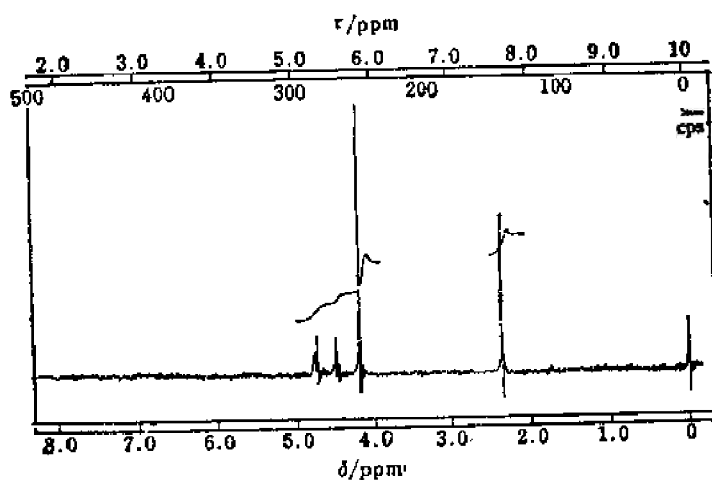
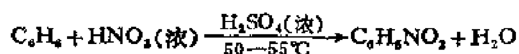


图 4.36　乙酰二茂铁的核磁共振谱图

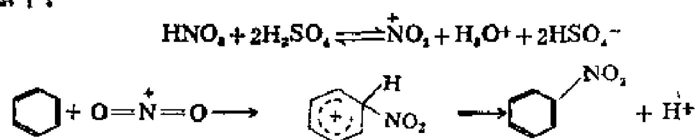
4.9 芳香族硝基化合物

硝化反应是制备芳香族硝基化合物的主要方法，也是最重要的亲电取代反应之一。尽管芳香硝基化合物本身用途有限，主要用作炸药和助爆剂（如TNT，屈特尔等），但它很容易被还原为芳胺，通过芳胺和重氮盐间接地转化为多种芳香族化合物，因而是一类重要的有机合成中间体。硝基苯本身也是良好的溶剂，既溶解有机物，也可溶解许多无机盐（$AlCl_3$、$FeCl_3$等），有时也可作为反应介质或重结晶的溶剂。

芳香烃的硝化较容易进行，在浓硫酸存在下与浓硝酸作用，烃的氢原子被硝基取代，生成相应的硝基化合物，例如：



反应机理如下：



浓硫酸的作用是提供强酸性的介质有利于硝酰阳离子（$\overset{+}{N}O_2$）的生成，它是真正的亲电试剂。

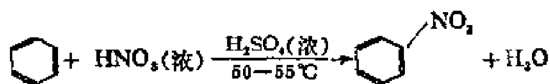
需要指出，根据不同的硝化对象，硝化试剂也不止一种。可以使用浓硝酸与浓硫酸的混合物（混合酸），也可以单独使用硝酸或硝酸溶于冰醋酸及醋酸酐的溶液。选择合适的硝化试剂和反应条件，主要根据硝化对象的反应活性、它在硝化介质中的溶解度及产物是否容易分离提纯等因素。许多对氧化敏感的酚类化合物的硝化一般采用稀硝酸。

硝化反应通常在较低的温度下进行，在较高的温度下，由于硝酸的氧化作用往往导致原料的损失。对于用混合酸难硝化的化合物，可以采用发烟硫酸(含60%以上的三氧化硫)或发烟硝酸，如硝基苯可利用发烟硝酸和浓硫酸的混合物转化为间二硝基苯（收率90%）。

实验二十六 硝 基 苯[1]

(nitro benzene)

[反应式]



[试剂]

16g(18mL，0.2mol) 苯，25.6g(18mL，0.4mol) 浓硝酸（$d=1.42$），37g(20mL，0.38 mol)浓硫酸($d=1.84$)，5%氢氧化钠溶液，无水氯化钙

[步骤]

在100mL 锥形瓶中，加入18mL 浓硝酸[2]，在冷却和摇荡下慢慢加入20mL浓硫酸制成混合酸备用。

在250mL三颈瓶上，分别装置搅拌器、温度计（水银球伸入液面下）及Y形管，Y形管一孔插一滴液漏斗，另一孔连一玻璃弯管并用橡皮管连接通入水槽。在瓶内放置 18mL苯，开动

搅拌，自滴液漏斗逐渐滴入上述制好的冷的混合酸。控制滴加速度使反应温度维持在50—55℃之间，勿超过60℃[3]，必要时可用冷水浴冷却。滴加完毕后，将三颈瓶在60℃左右的热水浴上继续搅拌15—30min。

待反应物冷至室温后，倒入盛有100mL水的烧杯中，充分搅拌后让其静置，待硝基苯沉降后尽可能倾滗出酸液（倒入废物缸）。粗产物转入分液漏斗，依次用等体积的水、5%氢氧化钠溶液、水洗涤后[4]，用无水氯化钙干燥。

将干燥好的硝基苯滤入蒸馏瓶，接空气冷凝管，在石棉网上加热蒸馏，收集205—210℃馏分[5]，产量约18g。

纯粹硝基苯为淡黄色的透明液体，沸点210.8℃，折光率n_D^{20}1.5562。

本实验约需4h。

[注释]

（1）硝基化合物对人体有较大的毒性，吸入多量蒸气或被皮肤接触吸收，均会引起中毒！所以处理硝基苯或其它硝基化合物时，必须谨慎小心，如不慎触及皮肤，应立即用少量乙醇擦洗，再用肥皂及温水洗涤。

（2）一般工业浓硝酸的相对密度为1.52，用此酸反应时，极易得到较多的二硝基苯。为此可用3.3mL水、20mL浓硫酸和18mL工业浓硝酸（$d=1.52$）组成的混合酸进行硝化。

（3）硝化反应系一放热反应，温度若超过60℃时，有较多的二硝基苯生成，且也有部分硝酸和苯挥发逸去。

（4）洗涤硝基苯时，特别是用氢氧化钠溶液洗涤时，不可过分用力摇荡，否则使产品乳化而难以分层。若遇此情况，可加入固体氯化钙或氯化钠饱和，或加数滴酒精，静置片刻，即可分层。

（5）因残留在烧瓶中的二硝基苯在高温时易发生剧烈分解，故蒸产品时不可蒸干或使蒸馏温度超过214℃。

[思考题]

（1）本实验中为什么要控制反应温度在50—55℃之间？温度过高有什么不好？

（2）粗产物硝基苯依次用水、碱液、水洗涤的目的何在？

（3）甲苯和苯甲酸硝化的产物是什么？你认为在反应条件上有何差异，为什么？

（4）如粗产物中有少量硝酸没有除掉，在蒸馏过程中会发生什么现象？

（复核：王清廉，蒋继宗）

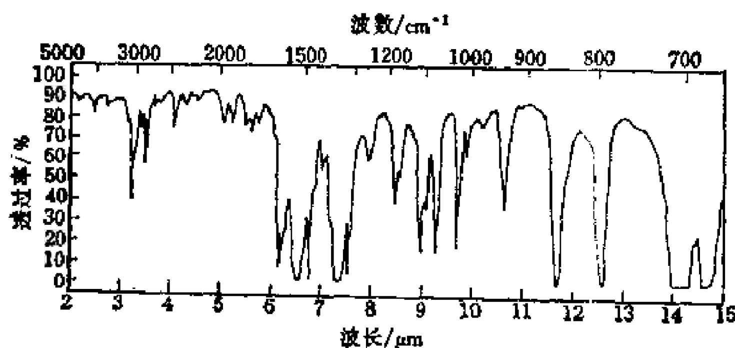
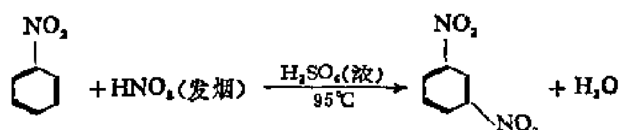


图 4.37 硝基苯的红外光谱图

实验二十七　间二硝基苯[1]

(*m*-dinitro benzene)

［反应式］



实验方法(一)：常量操作

［试剂］

5g(4.2mL，0.04mol)硝基苯，7.6g(5mL，0.12mol) 发烟硝酸(d=1.52)，13g(7mL，0.13mol)浓硫酸，乙醇

［步骤］

在50mL圆底烧瓶中放置5mL发烟硝酸，在摇荡下慢慢加入7mL浓硫酸。然后在瓶内放一温度计，分批加入4.2mL硝基苯，每次加完后要用力摇荡，使反应物充分混合。若温度超过95℃，可在水浴中适当冷却。加完后在烧瓶上连接冷凝管，冷凝管上端接一气体吸收装置（用碱液吸收），在沸水浴上加热0.5h，并时加摇荡，促使反应完全[2]。稍冷后，在剧烈搅拌下，将反应物慢慢倒入盛有150g碎冰的烧杯中[3]，产物冷却并凝固后倾去酸液（倒入废物缸），抽滤收集产物，用水充分洗涤[4]，压干。

粗产物用约30mL乙醇重结晶[5]，干燥后得淡黄色的间二硝基苯，熔点89—90℃，产量4—5g。

纯粹间二硝基苯为淡黄色的针状晶体，熔点90.2℃。

本实验约需4h。

实验方法（二）：半微量操作[6]

［步骤］

在内径3—4mm、长80mm一端封闭的硬质玻璃管内，用特制滴管[7]加入硝基苯20mg（约6—9滴）和硝化混合酸[8]45—60mg(约10余滴)。用火将玻管开口的一端拉长后封闭。将此管系于温度计旁，尖端向上，下端置于温度计水银球中部，然后放入油浴中加热。油浴温度逐渐升高到180—190℃，并在此温度维持3min，反应即告完成，停止加热并移去油浴。

封管冷至室温后，取下并将封管尖端处割开[9]，加水至玻管的一半，用细玻棒捣碎固体[10]。固体下沉后，用滴管吸去水溶液，再用水洗一次，尽量将水溶液除去。

在封管中进行重结晶：加95%乙醇至玻管一半处，在水浴中小心加热至结晶完全溶解。冷却后，间二硝基苯析出并沉于管底。吸出母液，结晶用冷乙醇洗涤一次，然后将玻管放在吸滤瓶中用水泵抽气，使产品干燥。

测定产物熔点。必要时重复以上重结晶操作，直至熔点达到89—90℃为止。

本实验约需2—3h。

[注释]

（1）二硝基苯和硝基苯一样，毒性较大，可以透过皮肤进入血液而中毒，操作时必须谨慎小心，若沾到皮肤上，应依次用少量乙醇、肥皂及温水洗涤。

（2）硝化反应是否完全可用下法检定：取摇匀后的反应液少许，滴入盛有冷水的试管中，若有淡黄色的固体物析出，表示反应已经完成；若仍呈半固体状，则还须继续加热。

（3）氮的氧化物有严重的腐蚀性。当反应物倒入水中时，放出大量有毒的氧化氮气体，所以这一步操作应在通风橱中进行！一直放置到没有气体放出后再拿回实验桌过滤。

（4）或放在烧杯中加水煮沸，使二硝基苯熔化，搅洗，冷后倾去水层，如此重复2—3次。再加碳酸钠溶液洗涤，最后再每次用50mL水熔洗两次。

（5）用乙醇重结晶，可除去夹杂的邻及对二硝基苯以及尚未作用的硝基苯。三种异构体在乙醇中的溶解度分别为间位2.6g/100mL(20℃)，邻位3.8g/100mL(25℃)，对位0.4g/100mL(20℃)。

（6）制备间二硝基苯时，为了缩短反应时间，可使用高压釜，使反应在较高的压力和高于反应混合物沸点的温度下进行。但制备少量的间二硝基苯时，可以使用厚壁玻璃封管。

本实验是利用玻璃封管进行的半微量合成实验。由于使用了封管，反应可以在较高的温度下进行，从而大大缩短了反应时间。封管除用来完成反应外，也可以用它方便地进行少量化合物的重结晶。

（7）用尖端长30mm、内径1mm的滴管作取样用，尖端长90—100mm、内径0.5mm的滴管作吸液和洗涤用。

（8）硝化混合酸是由20g浓硫酸和10g发烟硝酸混合而成。

（9）为了防止因管内压力太大，造成封管爆炸伤人的事故，应严格遵守实验操作规程，用碎布包住封管，再用小砂片切割尖端，打开封管解除管内压力后，再切割拉长部分最大直径处。也可以在安全屏风后面，用强烈的煤气灯加热封管的尖端，当玻璃软化时，管中过剩的压力会将封管吹破。

（10）用直径1—2mm的玻棒，在捣碎固体的同时，完成洗涤作用。

[思考题]

（1）进行硝化反应时，最后通常是把反应混合物倒入大量水中，这步操作的目的何在？

（2）邻和对二硝基苯是如何制备的？在间二硝基苯的制备中这两种化合物作为杂质是怎样除去的？

（3）封管反应有何优点？封闭和开启封管时应注意什么事项？

（4）写出下列化合物硝化时的产物：

苯酚　　乙酰苯胺　　甲苯　　苯甲醛　　苯腈　　苯甲酸

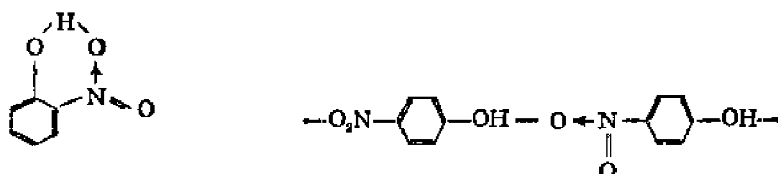
（复核：蒋继宗，沈凤嘉）

实验二十八　邻硝基苯酚和对硝基苯酚

(o-nitro phenol and p-nitro phenol)

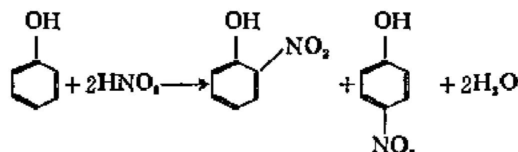
苯酚很容易硝化，与冷的稀硝酸作用，即生成邻和对硝基苯酚的混合物。实验室多用硝酸钠（或硝酸钾）与稀硫酸的混合物代替稀硝酸，以减少苯酚被硝酸氧化的可能性，并有利于增加对硝基苯酚的产量，尽管如此，仍不可避免地有部分苯酚被氧化，生成少量焦油状物质。

由于邻硝基苯酚通过分子内氢键能形成六元螯合环，而对硝基苯酚只能通过分子间氢键形成缔合体。



因此，邻硝基苯酚沸点较对位的低，在水中溶解度也较对位低得多，易随水蒸气挥发，与对位异构体分离。

［反应式］



实验方法(一)：用硝酸钠和稀硫酸的混合物硝化

［试剂］

7g(0.074mol)苯酚，11.5g(0.135mol)硝酸钠，19g(10.5mL，0.17mol)浓硫酸，浓盐酸

［步骤］

在250mL三颈瓶中放置30mL水，慢慢加入10.5mL浓硫酸，再加入11.5g硝酸钠，待硝酸钠全溶后，装上温度计和滴液漏斗，将三颈瓶置于冰浴中冷却。在小烧杯中称取7g苯酚[1]，并加入2mL水，温热搅拌使熔，冷却后转入滴液漏斗中。在摇荡下自滴液漏斗向三颈瓶中逐滴加入苯酚水溶液，用冰水浴控制反应温度在10—15℃[2]之间。滴加完毕后，保持同样温度放置0.5h，并时加摇振，使反应完全。此时反应液为黑色焦油状物质，用冰水浴冷却，使焦油状物固化。小心倾滗出酸液，固体物每次用20mL水洗涤3次[3]，以除去剩余的酸液。然后将黑色油状固体进行水蒸气蒸馏（装置见图3.7），直至冷凝管中无黄色油滴馏出为止[4]。馏液冷却后粗邻硝基苯酚迅速凝成黄色固体，抽滤收集后，干燥，粗产物约3g，用乙醇-水混合溶剂重结晶[5]，可得亮黄色针状晶体约2g，熔点45℃。

在水蒸气蒸馏后的残液中，加水至总体积约为80mL，再加入5mL浓盐酸和0.5g活性炭，加热煮沸10min，趁热过滤。滤液再用活性炭脱色一次。将两次脱色后的溶液加热，用滴管将它分批滴入浸在冰水浴内的另一烧杯中，边滴加边搅拌，粗对硝基苯酚立即析出。抽滤，干燥后约2—2.5g，用2%稀盐酸重结晶，得无色针状晶体约1.5g，熔点114℃。

纯粹邻硝基苯酚的熔点为45.3—45.7℃，对硝基苯酚的熔点为114.9—115.6℃。

本实验约需8—10h。

实验方法(二)：用稀硝酸硝化

［试剂］

4.5g(0.045mol)苯酚，5.7g(4mL，0.09mol)浓硝酸($d=1.42$)，苯，盐酸

［步骤］

在100mL三颈瓶中加入4.5g苯酚，0.5mL水和15mL苯，装上温度计和滴液漏斗，滴液

漏斗中放置4mL浓硝酸。将三颈瓶置于冰水浴中冷却，待瓶内混合物温度降到10℃以下时，自滴液漏斗逐渐滴入浓硝酸，立即发生剧烈的放热反应，维持反应温度在5—10℃之间，并不断摇荡三颈瓶。加完浓硝酸后，将三颈瓶继续在冰水浴中冷却5min，然后再在室温放置1h，使反应完全。重新将三颈瓶置于冰水浴中冷却，对硝基苯酚即成晶体析出[6]。抽气过滤，晶体用10mL苯洗涤（滤液和苯洗液中含邻硝基苯酚和2,4-二硝基苯酚，切勿弃去）。粗对硝基苯酚可用2%盐酸或苯重结晶。

将滤液和苯洗涤液置于分液漏斗中，分去含酸的水层，苯层转入克氏蒸馏瓶中，加入15mL水，按图3.9装置仪器，进行水蒸气蒸馏。当苯全部蒸出后[7]，更换接受器，继续水蒸气蒸馏，蒸出邻硝基苯酚。冷却馏出液，抽滤收集邻硝基苯酚。干燥后测熔点。若熔点较低，可用乙醇-水重结晶。

克氏蒸馏瓶残液中主要含2,4-二硝基苯酚，因其毒性很大，且能渗过皮肤被人吸收，故应加入10mL1%氢氧化钠溶液作用后倒入废物缸。

本实验约需7—8h。

[注释]

（1）苯酚室温时为固体（熔点41℃），可用温水浴温热熔化，加水可降低酚的熔点，使呈液态，有利于反应。苯酚对皮肤有较大的腐蚀性，如不慎弄到皮肤上，应立即用肥皂和水冲洗，最后用少许乙醇擦洗至不再有苯酚味。

（2）由于酚与酸不互溶，故须不断振荡使其充分接触，达到反应完全，同时可防止局部过热现象。反应温度超过20℃时，硝基酚可继续硝化或被氧化，使产量降低。若温度较低，则对硝基苯酚所占比例有所增加。

（3）最好将反应瓶放入冰水浴或冰柜中冷却，使油状物固化，这样洗涤较为方便。如反应温度较高，黑色油状物难以固化，用倾滗法洗涤时，可先用滴管吸取少量酸液。残余酸液必须洗除，否则在水蒸气蒸馏过程中，由于温度升高，会使硝基苯酚进一步硝化或氧化。

（4）水蒸气蒸馏时，往往由于邻硝基苯酚的晶体析出而堵塞冷凝管。此时必须调节冷凝水，让热的蒸汽通过使其熔化，然后再慢慢开大水流，以免热的蒸汽使邻硝基苯酚伴随逸出。

（5）先将粗邻硝基苯酚溶于热的乙醇（约40—45℃）中，过滤后，滴入温水至出现浑浊。然后在温水浴（40—45℃）温热或滴入少量乙醇至清，冷却后即析出亮黄色针状的邻硝基苯酚。

（6）因苯的冰点为5.5℃，故不宜过分冷却，以免苯一起析出。

（7）苯和水形成共沸混合物，沸点69.4℃可先被蒸出。当冷凝管中刚出现黄色时即示苯已蒸完，应立即调换接受器。蒸出的苯应倒入回收瓶中。

[思考题]

（1）本实验有哪些可能的副反应？如何减少这些副反应的产生？

（2）试比较苯、硝基苯、苯酚硝化的难易性，并解释其原因？

（3）为什么邻和对硝基苯酚可采用水蒸气蒸馏来加以分离？

（4）在重结晶邻硝基苯酚时，为什么在加入乙醇温热后常易出现油状物？如何使它消失？后来在滴加水时，也常会析出油状物，应如何避免？

（5）为什么在纯化固体产物时，总是先用其它方法除去副产物、原料和杂质后，再进行重结晶来提纯？反应完后直接用重结晶来提纯行吗？为什么？

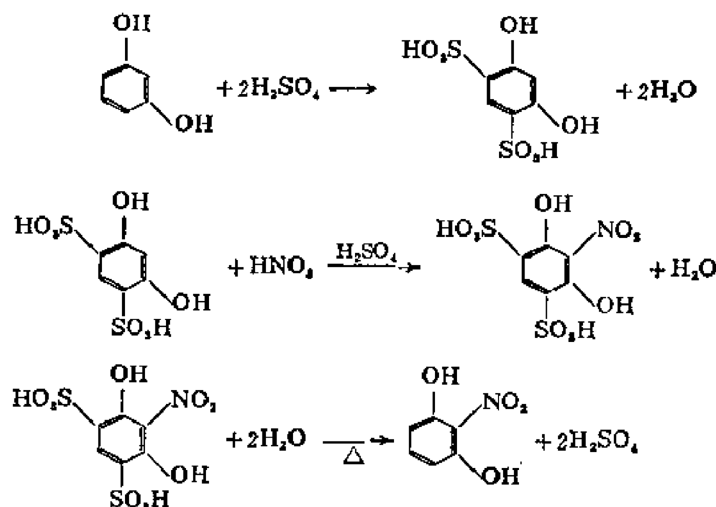
（复核：蒋继宗，高坤）

实验二十九 2-硝基-1,3-苯二酚

(2-nitro-1,3-benzenediol)

2-硝基-1,3-苯二酚的制备是一个巧妙地利用定位规律的例子。它是通过间苯二酚先磺化、再硝化最后去磺酸基而完成的。酚羟基为强的邻对位定位基，磺酸基为强的间位定位基，且是体积很大的基团，很容易通过水解而被除去。间苯二酚磺化时，磺酸基先进入最容易起反应的4和6位，接着再硝化时，受定位规律支配，硝基只能进入位阻较大的2位，将硝化后的产物水解，即可得到产物。因此，在反应中磺酸基同时起了占位和定位的双重作用。

[反应式]



[试剂]

5.5g(0.05mol)间苯二酚，58g(31.6mL，0.59mol)浓硫酸($d=1.84$)，3.9g(4mL，0.063mol)浓硝酸($d=1.42$)，乙醇，尿素

[步骤]

在250mL烧杯中放置5.5g粉状的间苯二酚[1]，在充分搅拌下小心地加入25mL浓硫酸，此时反应液发热，立即生成白色的磺化产物[2]，在室温放置15min，然后在冰水浴中冷至0—10℃。

在锥形瓶中加入4mL浓硝酸，在摇荡下加入5.6mL浓硫酸制成混合酸并置于冰浴中冷却。用滴管将冷却好的混合酸慢慢滴加到上述磺化后的反应物中，并不停搅拌，控制反应温度不超过30℃，此时反应物呈黄色粘稠状（不应为棕色或紫色）。滴加完毕后，在室温放置15min，然后小心加入15mL冰水稀释，保持反应温度不超过50℃。

将反应物转移到250mL三颈瓶中，加入约0.1g尿素[3]，然后按图3.7装置仪器进行水蒸气蒸馏，冷凝管壁和馏出液中有桔红色固体产生[4]，至冷凝管壁上无桔红色固体时，即可停止蒸馏。将馏出液在水浴中冷却后，减压抽滤，粗产物用乙醇-水（约需10mL50%乙醇）重结晶，得桔红色片状结晶，产量2—2.5g。

纯粹2-硝基-1,3-间苯二酚的熔点为84—85℃。

本实验约需4h。

[注释]

（1）间苯二酚需在研钵中研成粉状，否则磺化不完全。间苯二酚有腐蚀性，注意勿使接触皮肤。

（2）如无有色磺化产物形成，可将反应物加热至60—65℃。

（3）加入尿素的目的，是使多余的硝酸与尿素反应生成络盐[$CO(NH_2)_2\cdot HNO_3$]，从而减少二氧化氮气体的污染。

（4）可用调节冷凝水速度的方法，避免产生的固体堵塞冷凝管。

[思考题]

（1）2-硝基-1,3-苯二酚能否用间苯二酚直接硝化来制备，为什么？

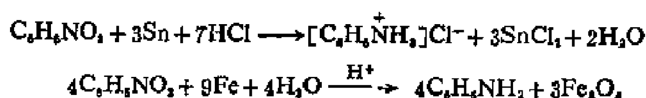
（2）本实验硝化反应温度为什么要控制在30℃以下？温度偏高有什么不好？

（3）进行水蒸气蒸馏前为什么先要用冰水稀释？

（复核：王清廉，虞亚川）

4.10 芳香族硝基化合物的还原

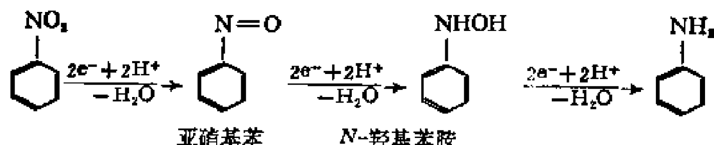
芳香硝基化合物的还原是制备芳胺的主要方法，实验室常用的方法是在酸性溶液中用金属进行化学还原，工业上最实用和经济的方法是催化氢化。常用的还原剂有锡-盐酸、二氯化锡-盐酸、铁-盐酸、铁-醋酸及锌-醋酸等，根据反应物和产物的性质，可以选择合适的还原剂和溶剂介质。实验室常用锡-盐酸来还原简单的硝基化合物，也可用铁-盐酸。锡的反应速度较快，铁的缺点是反应时间较长，但成本低廉，酸的用量仅为理论量的1/40，如用醋酸代替盐酸，还原时间能显著缩短。铁作为还原剂曾在工业上广泛应用，但因残渣铁泥难以处理，并污染环境已被催化氢化所代替。



$$C_6H_5NO_2+3Sn+7HCl\longrightarrow[C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-+3SnCl_4+2H_2O$$

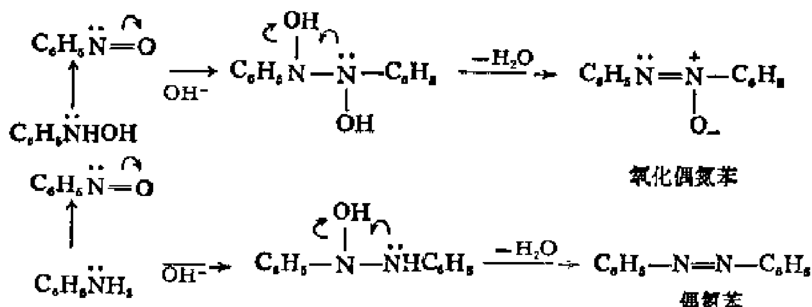
$$4C_6H_5NO_2+9Fe+4H_2O\xrightarrow{H^+}4C_6H_5NH_2+3Fe_3O_4$$

电化还原研究表明，硝基化合物的还原是分步进行的：



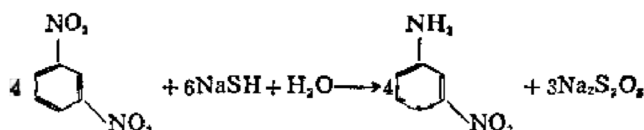
金属的作用是提供电子，酸或水作为供质子剂提供反应所需要的质子。在强酸性介质中，芳香伯胺是最终还原产物；在温和条件下（锌＋氯化铵），反应可停留在N-羟基苯胺的阶段。

在碱性介质中，芳香硝基化合物发生双分子还原，亚硝基苯和N-羟基苯胺继续还原的速度减慢，产物为氧化偶氮苯或其它还原产物。



间二硝基苯采用强还原剂，两个硝基均被还原，生成间苯二胺；如采用温和的还原剂如硫

氢化钠或多硫化钠(NaS_3)等，可实现部分还原，生成间硝基苯胺。

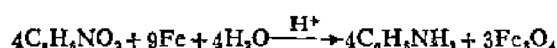


芳香硝基化合物在铂、钯或Ranny镍催化下很容易被分子氢还原生成芳胺，也可用氢载体如环己烯或肼代替氢气，环己烯脱氢生成苯，肼则脱氢被转化为氮气。

实验三十 苯 胺[1]

(anilline)

［反应式］



$$4C_6H_5NO_2+9Fe+4H_2O\xrightarrow{H^+}4C_6H_5NH_2+3Fe_3O_4$$

［试剂］

18.5g(15.5mL，0.15mol)硝基苯（自制），27g(0.48mol)还原铁粉(40—100目)，冰醋酸，乙醚，精盐，氢氧化钠

［步骤］

在500mL圆底烧瓶中，放置27 g还原铁粉、50mL水及3mL冰醋酸[2]，振荡使充分混合。装上回流冷凝管，用小火在石棉网上加热煮沸约10min。稍冷后，从冷凝管顶端分批加入15.5 mL硝基苯，每次加完后要用力摇振，使反应物充分混合。由于反应放热，当每次加入硝基苯时，均有一阵猛烈的反应发生。加完后，将反应物加热回流0.5 h，并时加摇动，使还原反应完全[3]，此时，冷凝管回流液应不再呈现硝基苯的黄色。

将反应瓶改为水蒸气蒸馏装置（见图3.7），进行水气蒸馏，至馏出液变清，再多收集20 mL馏出液，共约需收集150mL[4]。将馏出液转入分液漏斗，分出有机层，水层用食盐饱和[5]（约需35—40 g食盐）后，每次用20mL乙醚萃取3次。合并苯胺层和醚萃取液，用粒状氢氧化钠干燥。

将干燥后的苯胺醚溶液用分液漏斗分批加入25mL干燥的蒸馏瓶中，先在水浴上蒸去乙醚，残留物用空气冷凝管蒸馏，收集180—185℃馏分[6]，产量9—10 g。

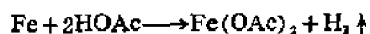
纯粹苯胺的沸点为184.4℃，折光率$n_D^{20}=1.5863$。

本实验约需6—8 h。

［注释］

（1）苯胺有毒，操作时应避免与皮肤接触或吸入其蒸气。若不慎触及皮肤时，先用水冲洗，再用肥皂和温水洗涤。

（2）这步目的是使铁粉活化，缩短反应时间。铁-醋酸作为还原剂时，铁首先与醋酸作用，产生醋酸亚铁，它实际是主要的还原剂，在反应中进一步被氧化生成碱式醋酸铁。

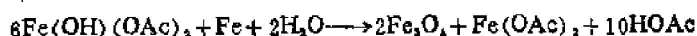


$$Fe+2HOAc\longrightarrow Fe(OAc)_2+H_2\uparrow$$



$$2Fe(OAc)_2+[O]+H_2O\longrightarrow 2Fe(OH)(OAc)_2$$

碱式醋酸铁与铁及水作用后，生成醋酸亚铁和醋酸可以再起上述反应。



$$6Fe(OH)(OAc)_2+Fe+2H_2O\longrightarrow 2Fe_3O_4+Fe(OAc)_2+10HOAc$$

所以总的来看，反应中主要是水作为供质子剂提供质子，铁提供电子完成还原反应。

（3）硝基苯为黄色油状物，如果回流液中黄色油状物消失而转变成乳白色油珠（由于游离苯胺引起），表示反应已经完成。还原作用必须完全，否则残留在反应物中的硝基苯，在以下几步提纯过程中很难分离，因而影响产品纯度。

（4）反应完后，圆底烧瓶壁上沾附的黑褐色物质，可用1:1（体积比）盐酸水溶液温热除去。

（5）在20℃时，每100mL水可溶解3.4g苯胺，为了减少苯胺损失，根据盐析原理，加入精盐使馏出液饱和，原来溶于水中的绝大部分苯胺就成油状物析出。

（6）纯苯胺为无色液体，但在空气中由于氧化而呈淡黄色，加入少许锌粉重新蒸馏，可去掉颜色。

[思考题]

（1）如果以盐酸代替醋酸，则反应后要加入饱和碳酸钠至溶液呈碱性后，才进行水蒸气蒸馏，这是为什么？本实验为何不进行中和？

（2）有机物质必须具备什么性质，才能采用水蒸气蒸馏提纯，本实验为何选择水蒸气蒸馏法把苯胺从反应混合物中分离出来？

（3）在水蒸气蒸馏完毕时，先灭火焰，再打开T形管下端弹簧夹，这样作行吗？为什么？

（4）如果最后制得的苯胺中含有硝基苯，应如何加以分离提纯？

（复核：王清廉，沈凤嘉）

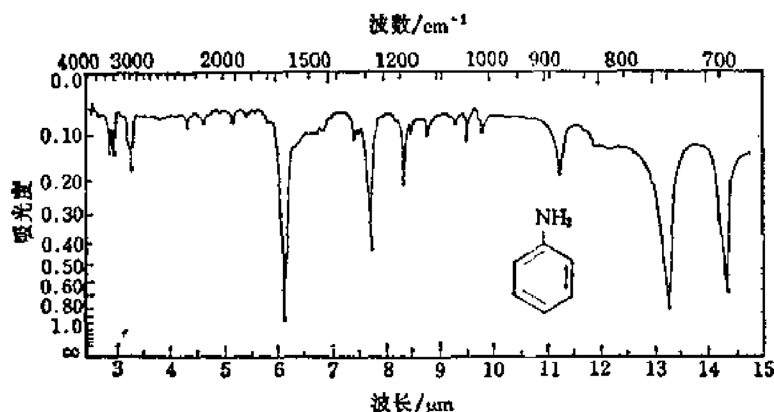


图 4.38 苯胺的红外光谱图，CS_2作溶剂

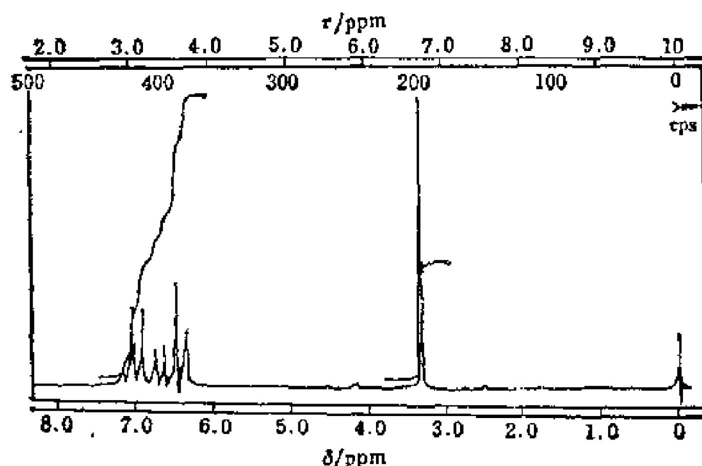
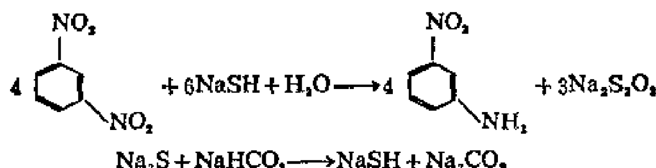


图 4.39 苯胺的核磁共振谱图

实验三十一　间硝基苯胺

(*m*-nitro anilline)

[反应式]



$$Na_2S + NaHCO_3 \longrightarrow NaSH + Na_2CO_3$$

[试剂]

5g (0.03mol)间二硝基苯，12g (0.05mol) 结晶硫化钠 ($Na_2S \cdot 9H_2O$)，4.2g (0.05 mol) 碳酸氢钠，甲醇

[步骤]

1. 硫氢化钠溶液的制备

在250mL烧杯中配制12g结晶硫化钠[1]溶于25mL水的溶液。在充分搅拌下，向溶液中分批加入4.2 g 粉状碳酸氢钠。待碳酸氢钠完全溶解后，在搅拌下，慢慢加入30mL甲醇，并将烧杯置于冰水浴冷却至20℃以下，立即析出一水合碳酸钠的沉淀。静置15min后，减压过滤析出的碳酸钠结晶（保留滤饼和滤液），每次用5mL甲醇洗涤滤饼 3 次,合并滤液和洗涤液备用[2]。

2. 间硝基苯胺的制备

在250mL圆底烧瓶中溶解5g间二硝基苯于40mL热甲醇溶液中，装上回流冷凝管。在摇振下，从冷凝管顶端加入上述制好的硫氢化钠溶液，将反应混合物在水浴上加热回流20min[3]。冷至室温后，改为蒸馏装置，在沸水浴上蒸出大部分甲醇（约需收集60—70mL馏液）。将蒸出甲醇后的残液在搅拌下倾入150mL冷水中，立即析出间硝基苯胺的黄色晶体。减压抽滤，用少量冷水洗涤结晶，干燥后粗产物约3—3.5 g，熔点108—112℃。粗产物用75%的乙醇-水溶液重结晶，用少量活性炭脱色，得黄色的间硝基苯胺的针状结晶2—2.5 g，熔点113—114℃。

纯粹间硝基苯胺的熔点114℃。

本实验约需4 h。

[注释]

(1) 商品供应的硫化钠为九水合硫化钠结晶 ($Na_2S \cdot 9H_2O$)，极易潮解，使用的药品应取自严密封口的瓶中。也可用6.6 g 三水合硫化钠 ($Na_2S \cdot 3H_2O$) 和6mL水代替。

(2) 硫氢化钠溶液不稳定，制好后应立即使用，实验可在间二硝基苯与硫氢化钠混合物回流后中断。

(3) 如果硫氢化钠由硫化钠和碳酸氢钠制备，在甲醇热溶液中会出现少量粉状的碳酸钠沉淀，由于它在下面的步骤中溶于水，故不必除去。

[思考题]

(1) 本实验反应结束后，为什么要蒸出大部分甲醇？

(2) 如何由间硝基苯胺合成下列化合物？

①间硝基苯酚　②间氟苯胺　③3,3′-二硝基联苯

（复核：顾尚香，王清廉）

实验三十二 偶氮苯

(azobenzene)

制备偶苯氮最简便的方法是用镁粉还原溶解于甲醇中的硝基苯。采用此法时要注意镁粉不能过量并控制反应时间，以免在过量还原剂存在的情况下，偶氮苯进一步还原产生氢化偶氮苯。偶氮苯也可通过氢化偶氮苯的氧化反应来制备。

［反应式］



$$2C_6H_5NO_2+4Mg+8CH_3OH \longrightarrow C_6H_5N{=}NC_6H_5+4Mg(OCH_3)_2+4H_2O$$

［试剂］

3.1g(2.6mL，0.025mol)硝基苯，3g(0.06mol)镁屑，55mL无水甲醇[1]，乙醇，冰醋酸。

［步骤］

在250mL圆底烧瓶中，加入2.6mL硝基苯、55mL无水甲醇、1.5g镁屑和一小粒碘片，装上回流冷凝管。温热引发反应，反应开始后放热，足以使溶液沸腾，若反应过于剧烈，可用冰水浴冷却。当大部分开始加入的镁屑作用完毕后，将反应物冷却并加入剩余的镁屑(1.5g)，然后在70—80℃的热水浴上回流0.5h，至镁屑基本消失。回流完毕后，将反应混合物倒入盛有100mL水的烧杯中，并用15mL水涮洗烧瓶，将涮洗液并入烧杯中。然后在搅拌和冷却下慢慢加入冰醋酸至溶液呈中性或弱酸性，析出红色固体。减压过滤，用少量冰水洗涤固体。粗产物用95%乙醇（每克约需3—4mL）重结晶，得橙红色的针状结晶1—1.5g，熔点为68℃。

偶氮苯存在顺反异构体，顺式熔点为70—71℃，反式为68℃。本实验得到的是更稳定的反式异构体。

本实验约需4h。

［注释］

(1) 本实验中使用的甲醇应按附录V无水甲醇的制备进行处理，使用普通甲醇，产率明显降低。

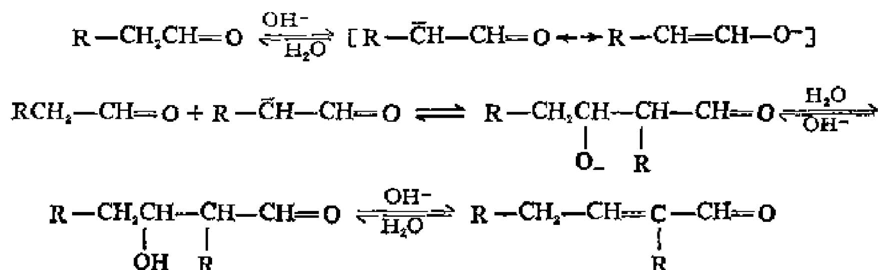
［思考题］

本实验中如使用过量镁屑，反应时间过长有什么不好？

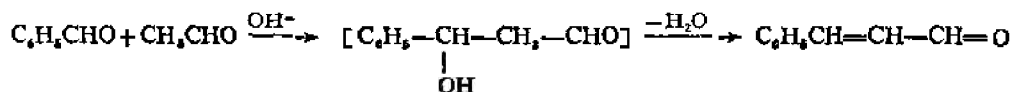
（复核：顾尚香，高坤）

4.11 羟醛缩合反应

具有α-活泼氢的醛酮在稀碱催化下，分子间发生羟醛缩合反应，首先生成β-羟基醛酮，提高反应温度，β-羟基醛酮往往进一步脱水，生成α，β-不饱和醛酮。这是合成α，β-不饱和羰基化合物的重要方法，也是有机合成中增长碳链的重要反应。常用的催化剂是钠、钾、钙、钡氢氧化物的水溶液或醇溶液，也可使用醇钠或仲胺。反应经历了下列平衡过程：



无α-活泼氢的芳醛可与有α-活泼氢的醛酮发生交叉的羟醛缩合，缩合产物自发脱水生成稳定的共轭体系α，β-不饱和醛酮。这种交叉的羟醛缩合称为Claisen-Schmidt反应，它是合成侧链上含两种官能团的芳香族化合物及含几个苯环的脂肪族体系中间体的一条重要途径。

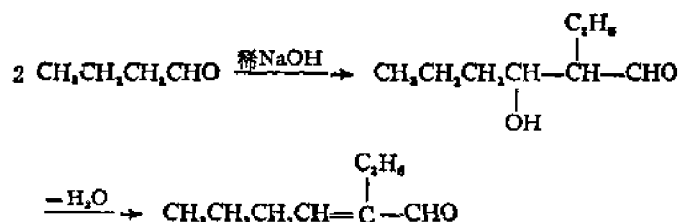


实验三十三　2-乙基-2-己烯醛

(2-ethyl-2-hexenal)

正丁醛在稀碱催化下进行羟醛缩合反应，生成2-乙基-3-羟基己醛，此化合物在反应条件下进一步脱水，生成2-乙基-2-己烯醛，一般称它为辛烯醛。在工业上，它主要用来制备辛醇（2-乙基-1-己醇），后者是合成增塑剂邻苯二甲酸二辛酯的重要原料。

[反应式]



[试剂]

10.6g（13mL，0.15mol）正丁醛（新蒸），5%氢氧化钠水溶液，无水硫酸钠

[步骤]

在装有搅拌器(1)、回流冷凝管和滴液漏斗的100mL三颈瓶中，加入5mL 5%氢氧化钠溶液。在充分搅拌下，从滴液漏斗不断滴入13mL正丁醛，约10min滴加完毕。加完后，在90℃水浴上继续加热搅拌1 h，使反应完全，此时反应液变为浅黄色或橙色。将反应物转入分液漏斗中，分去碱液，油层每次用5mL水洗涤3次。粗产物转入一干燥的锥形瓶中，放置一会后会变为清亮的溶液，少量的水及絮状物沉入瓶底。如放置一段时间后，产品仍不变清，可加入适量的无水硫酸钠干燥。减压蒸馏，收集60—70℃/1.33—4.0kPa（10—30mmHg）的馏分，产量6—7 g，为无色或略带淡黄色的带腥味的液体(2)。

纯粹2-乙基-2-己烯醛为无色液体，沸点为177℃（略有分解）。

本实验约需6 h。

[注释]

（1）搅拌器接口处要注意密封，防止正丁醛挥发（正丁醛沸点为75℃）。

（2）辛烯醛易引起过敏现象，处理产品时勿与皮肤接触。

[思考题]

（1）本实验中，氢氧化钠起什么作用？碱的浓度过高，用量过大有什么不好？

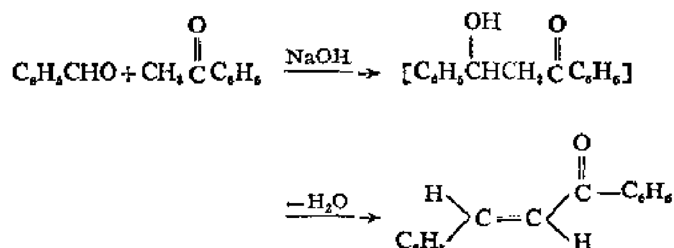
（2）试写出过量甲醛在碱作用下，分别与乙醛和丙醛反应的最终产物。

（复核：蒋继宗，王清廉）

实验三十四　苯亚甲基苯乙酮

(benzal acetophenone)

［反应式］



［试剂］

5.3g (5mL，0.05mol) 苯甲醛，6g (6mL，0.05mol) 苯乙酮，10％氢氧化钠溶液，乙醇

［步骤］

在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三颈瓶中，加入25mL 10％氢氧化钠溶液、15mL乙醇和6mL苯乙酮。搅拌下由滴液漏斗滴加5mL苯甲醛，控制滴加速度保持反应温度在25—30℃[1]之间，必要时用冷水浴冷却。滴加完毕后，继续保持此温度搅拌0.5 h。然后加入几粒苯亚甲基苯乙酮作为晶种[2]，室温下继续搅拌1—1.5 h，即有固体析出。反应结束后将三颈瓶置于冰水浴中冷却15—30min，使结晶完全。

减压抽滤收集产物，用水充分洗涤，至洗涤液对石蕊试纸显中性。然后用少量冷乙醇(5—6mL) 洗涤结晶，挤压抽干，得苯亚甲基苯乙酮粗品[3]。粗产物用95％乙醇重结晶[4]（每克产物约需4—5mL溶剂），若溶液颜色较深可加少量活性炭脱色，得浅黄色片状结晶6—7 g，熔点56—57℃[5]。

本实验约需6 h。

［注释］

（1）反应温度以25—30℃为宜。温度过高，副产物多；过低，产物发粘，不易过滤和洗涤。

（2）一般在室温下搅拌1 h后即可析出结晶，为引发结晶较快析出，最好加入事先制好的晶种。

（3）苯亚甲基苯乙酮能使某些人皮肤过敏，处理时注意勿与皮肤接触。

（4）苯亚甲基苯乙酮熔点低，重结晶回流时呈熔融状，必须加溶剂使呈均相。

（5）苯亚甲基苯乙酮存在几种不同的晶形。通常得到的是片状的α体，纯粹的α体熔点为58—59℃，另外还有棱状或针状的β体（熔点56—57℃）及γ体（熔点48℃）。

［思考题］

（1）本实验中可能会产生哪些副反应？实验中采取了哪些措施来避免副产物的生成？

（2）写出苯甲醛与丙醛及丙酮（过量）在碱催化下缩合产物的结构式。

（复核：王清廉，沈凤嘉）

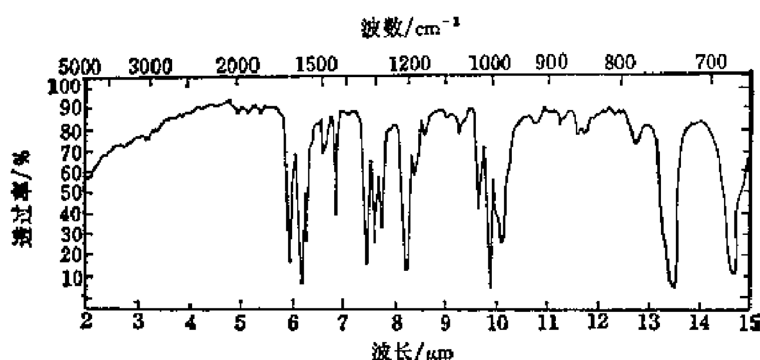


图 4.40 反苯亚甲基苯乙酮的红外光谱图

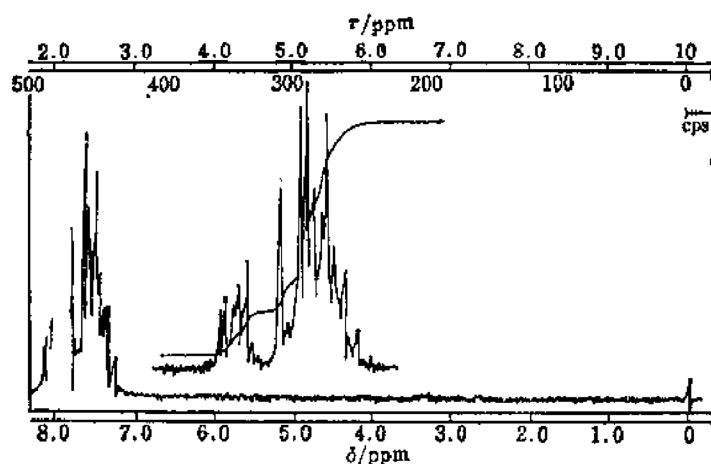
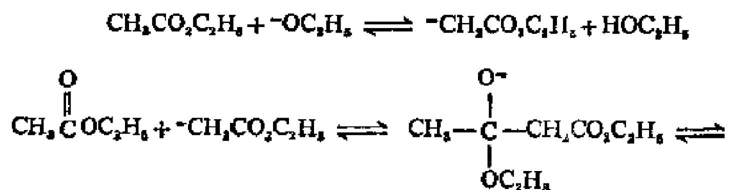


图 4.41 反苯亚甲基苯乙酮的核磁共振谱图

4.12 乙酰乙酸乙酯的制备、性质及在合成中的应用

含α-活泼氢的酯在碱性催化剂存在下，能与另一分子酯发生Claisen酯缩合反应，生成β-羰基酸酯，乙酰乙酸乙酯就是通过这一反应来制备的。当用金属钠作缩合试剂时，真正的催化剂是钠与乙酸乙酯中残留的少量乙醇作用产生的醇钠。一旦反应开始，乙醇就可以不断生成并和金属钠继续作用，如使用高纯度的乙酸乙酯和金属钠反而不能发生缩合反应。反应经历了以下平衡过程：

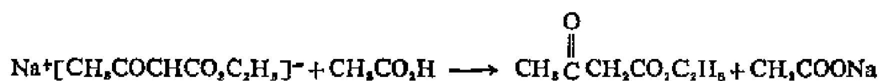
$$CH_3CO_2C_2H_5 + {}^-OC_2H_5 \rightleftharpoons {}^-CH_2CO_2C_2H_5 + HOC_2H_5$$



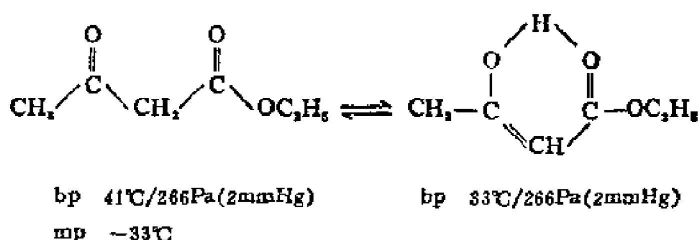
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + {}^-CH_2CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons$$



由于乙酰乙酸乙酯分子中亚甲基上的氢比乙醇的酸性强得多（$pK_a=10.65$），最后一步实际上是不可逆的。反应后生成乙酰乙酸乙酯的钠化物，因此，必须用醋酸酸化，才能使乙酰乙酸乙酯游离出来。



乙酰乙酸乙酯是互变异构现象的一个典型例子，它是酮式和烯醇式平衡的混合物，在室温时含92%的酮式和8%的烯醇式。

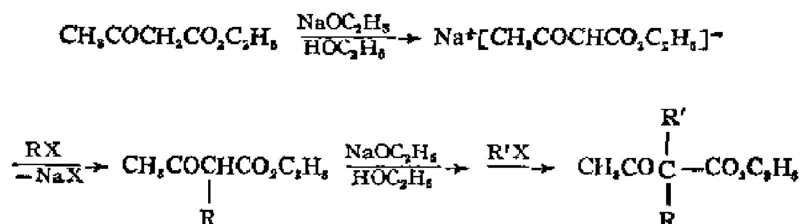


bp 41℃/266Pa(2mmHg) bp 33℃/266Pa(2mmHg)

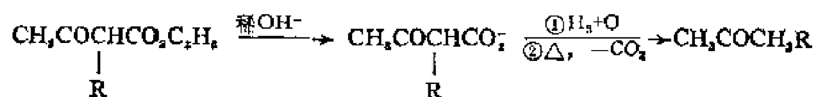
mp −33℃

两种异构体表现出各自的性质，在一定条件下能够分离为纯的形式。但在微量酸碱催化下，呈现迅速转化的平衡混合物，溶剂对平衡位置有明显的影响。

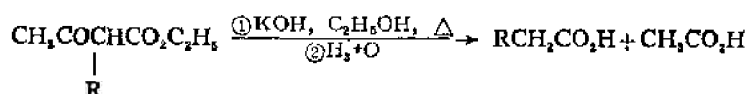
乙酰乙酸乙酯的钠化物在醇溶液中可与卤代烷发生亲核取代，生成一烷基或二烷基取代的乙酰乙酸乙酯。



取代乙酰乙酸乙酯有两种水解方式，即成酮水解和成酸水解。用冷的稀碱溶液处理，酸化后加热脱羧，发生成酮水解，可用来合成取代丙酮（CH_3COCH_2R或CH_3COCHR_2）。



如与浓碱在醇溶液中加热，则发生成酸水解，生成取代乙酸。

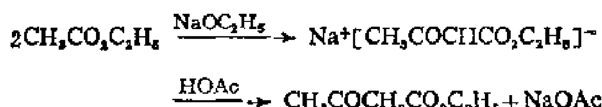


由于用丙二酸酯可以得到更高产率的取代乙酸，乙酰乙酸乙酯的成酸水解在合成中很少应用。

实验三十五　乙酰乙酸乙酯

(ethyl acetoacetate)

[反应式]



$$2CH_3CO_2C_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} Na^+[CH_3COCHCO_2C_2H_5]^-$$

$$\xrightarrow{HOAc} CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + NaOAc$$

[试剂]

25g (27.5mL, 0.38mol) 乙酸乙酯[1], 2.5g (0.11mol) 金属钠[2], 12.5mL甲苯, 醋酸, 饱和氯化钠溶液, 无水硫酸钠

[步骤]

在干燥的100mL圆底烧瓶中加入2.5g金属钠和12.5mL二甲苯，装上冷凝管，在石棉网上小心加热使钠熔融。立即拆去冷凝管，用橡皮塞塞紧圆底烧瓶，用力来回摇振，即得细粒状钠珠。稍经放置后钠珠即沉于瓶底，将二甲苯倾滗出后倒入公用回收瓶(切勿倒入水槽或废物缸，以免引起火灾)。迅速向瓶中加入27.5mL乙酸乙酯，重新装上冷凝管，并在其顶端装一氯化钙干燥管。反应随即开始，并有氢气泡逸出。如反应不开始或很慢时，可稍加温热。待激烈的反应过后，将反应瓶在石棉网上用小火加热（小心！），保持微沸状态，直至所有金属钠几乎全部作用完为止[3]，反应约需1.5h。此时生成的乙酰乙酸乙酯钠盐为桔红色透明溶液（有时析出黄白色沉淀）。待反应物稍冷后，在摇荡下加入50%的醋酸溶液，直到反应液呈弱酸性为止（约需15mL）[4]，此时，所有的固体物质均已溶解。将反应物转入分液漏斗，加入等体积的饱和氯化钠溶液，用力摇振片刻，静置后，乙酰乙酸乙酯分层析出（哪一层？）。分出粗产物，用无水硫酸钠干燥后滤入蒸馏瓶，并用少量乙酸乙酯洗涤干燥剂。在沸水浴上蒸去未作用的乙酸乙酯，将剩余液移入25mL克氏蒸馏瓶进行减压蒸馏[5]。减压蒸馏时须缓慢加热，待残留的低沸物蒸出后，再升高温度，收集乙酰乙酸乙酯，产量约6g[6]。

乙酰乙酸乙酯沸点与压力的关系如下表：

压力/mmHg*	760	80	60	40	30	20	18	14	12
沸点/℃	181	100	97	92	88	82	78	74	71

* 1mmHg≈133Pa

纯粹乙酰乙酸乙酯的沸点为180.4℃，折光率n_D^{20}1.4192。

本实验约需6—8h。

[注释]

（1）乙酸乙酯必须绝对干燥，但其中应含有1%—2%的乙醇。其提纯方法如下：

将普通乙酸乙酯用饱和氯化钙溶液洗涤数次，再用熔焙过的无水碳酸钾干燥，在水浴上蒸馏，收集76—78℃馏分。

（2）金属钠遇水即燃烧、爆炸，故使用时应严格防止与水接触。在称量或切片过程中应当迅速，以免空气中水气侵蚀或被氧化。

金属钠的颗粒大小直接影响缩合反应的速度。如实验室有压钠机，将钠压成钠丝，其操作步骤如下：

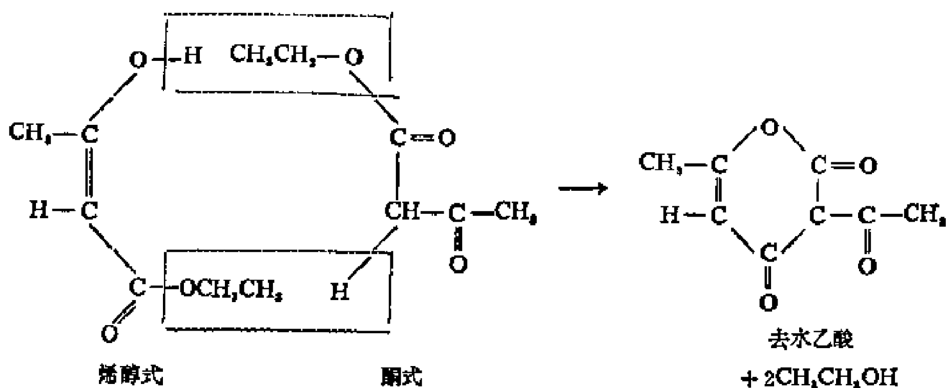
用镊子取储存的金属钠块，用双层滤纸吸去溶剂油，用小刀切去其表面，即放入经酒精洗净的压钠机（如图4.42）中，直接压入已称重的带木塞的圆底烧瓶中。为防止氧化，迅速用木塞塞紧瓶口后称重。钠的用量可酌予增减，其幅度控制在2.5 g 左右。如无压钠机时，也可将金属钠切成细条，移入粗汽油中，进行反应时，再移入反应瓶。本实验方法的优点在于可用块状金属钠。

（3）一般要使钠全部溶解，但很少量未反应的钠并不妨碍进一步操作。

（4）用醋酸中和时，开始有固体析出，继续加酸并不断振摇，固体会逐渐消失，最后得到澄清的液体。如尚有少量固体未溶解时，可加少许水使溶解。但应避免加入过量的醋酸，否则会增加酯在水中的溶解度而降低产量。

（5）乙酰乙酸乙酯在常压蒸馏时，很易分解而降低产量。

（6）产率是按钠计算的。本实验最好连续进行，如间隔时间太久，会因去水乙酸的生成而降低产量。



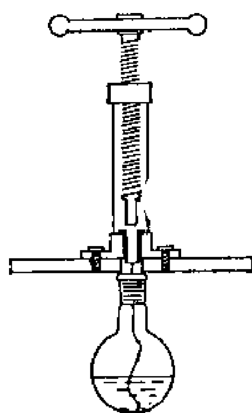


图 4.42 压钠机

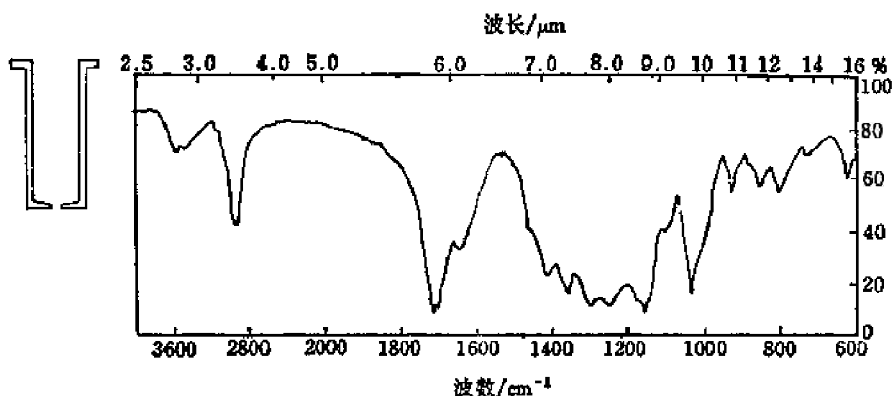


图 4.43 乙酰乙酸乙酯的红外光谱图

附：乙酰乙酸乙酯的性质试验

下列试验表明乙酰乙酸乙酯是酮式和烯醇式互变异构体的平衡混合物。

（1）三氯化铁试验

在试管中滴入一滴乙酰乙酸乙酯，再加入2mL水，混匀后滴入几滴1％三氯化铁溶液，振荡，观察溶液的颜色。用1—2滴5％的苯酚溶液和丙酮做对比试验。

（2）溴的试验

在试管中滴入1滴乙酰乙酸乙酯，再加入1mL四氯化碳，在摇荡下滴加2%溴的四氯化碳溶液，至溴很淡的红色在1min内保持不变。放置5min后再观察颜色又发生了什么变化。试解释这一变化的原因。

（3）2,4-二硝基苯肼试验

在试管中加入1mL新配制的2,4-二硝基苯肼溶液(1)，然后加入4—5滴乙酰乙酸乙酯，振荡，观察现象。

（4）亚硫酸氢钠试验

在试管中加入2mL乙酰乙酸乙酯和0.5mL饱和的亚硫酸氢钠溶液，振荡5—10min，析出亚硫酸氢钠加成物的胶状沉淀，再加入饱和碳酸钾溶液振荡后，沉淀消失，乙酰乙酸乙酯重新游离出来。写出变化的反应式。

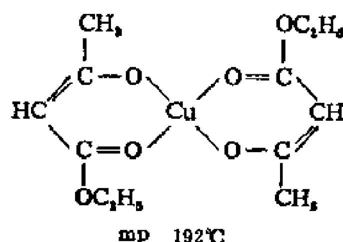
（5）醋酸铜试验

在试管中加入0.5mL乙酰乙酸乙酯和0.5mL饱和的醋酸铜溶液，充分摇荡后生成蓝绿色的沉淀(2)，加入1mL氯仿后再次摇振，沉淀消失。解释这一现象。

［注释］

（1）2,4-二硝基苯肼溶液的配制见5.4.5醛和酮的性质。

（2）在乙酰乙酸乙酯的烯醇结构中，存在两个配位中心（酯羰基和羟基），可以和某些金属离子如铜、钡、铝等形成螯合物，反应很灵敏，可用于某些金属离子的定量测定。



mp 192℃

［思考题］

（1）Claisen酯缩合反应的催化剂是什么？本实验为什么可以用金属钠代替？

（2）本实验中加入50%醋酸溶液和饱和氯化钠溶液的目的何在？

（3）什么叫互变异构现象？如何用实验证明乙酰乙酸乙酯是两种互变异构体的平衡混合物？

（4）写出下列化合物发生Claisen酯缩合反应的产物。

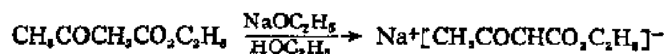
①苯甲酸乙酯和丙酸乙酯　②苯甲酸乙酯和苯乙酮　③苯乙酸乙酯和草酸乙酯

（复核：蒋继宗，王清廉）

实验三十六　4-苯基-2-丁酮
(4-phenyl-2-butanone)

4-苯基-2-丁酮存在于烈香杜鹃的挥发油中，具有止咳、祛痰的作用。作为治疗剂，它通常被制成亚硫酸钾或亚硫酸氢钠的加成物，便于服用和存放，同时不影响药效。本实验制成亚硫酸氢钠的加成物。

［反应式］



$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow[HOC_2H_5]{NaOC_2H_5} Na^+[CH_3COCHCO_2C_2H_5]^-$$

$$\xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl} CH_3CO\underset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\underset{|}{C}H}CO_2C_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \xrightarrow[-CO_2]{HCl}$$

$$CH_3COCH_2CH_2C_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{Na_2S_2O_5} CH_3\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{C}}}}CH_2CH_2C_6H_5$$

[试剂]

1.8g(0.08mol)金属钠，10.2g(10mL，0.08mol)乙酰乙酸乙酯，11g(10mL，0.086mol)氯化苄，25mL无水乙醇，6.3g(0.033mol)焦亚硫酸钠，氢氧化钠，盐酸，95%乙醇

[步骤]

1．4-苯基-2-丁酮的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的250mL干燥的三口瓶中，放置25mL无水乙醇[1]，在冷凝管上口装氯化钙干燥管。分批向瓶内加入1.6g切成小片的金属钠[2]，加入速度以维持溶液微沸为宜。待金属钠全部作用完后，开动搅拌，室温下滴加10mL乙酰乙酸乙酯[3]，加完后继续搅拌10min。再慢慢滴加10mL氯化苄，约15min加完，这时有大量白色沉淀生成(发生了什么反应？)。将三颈瓶在水浴上加热回流1.5h，反应物呈米黄色乳状液。停止加热，稍冷后慢慢滴加由4g氢氧化钠和30mL水配成的溶液，约15min加完。此时溶液由米黄色变为橙黄色，并呈强碱性。将反应混合物加热回流2h，有油层析出，水层pH为8—9。停止加热，冷却至40℃以下，缓缓加入约10mL浓盐酸，至pH为1—2，约15min加完[4]。将酸化后的溶液加热回流1h进行脱羧反应，直到无二氧化碳气泡逸出为止。稍冷后改为蒸馏装置，在水浴上将低沸点物蒸出，馏出液体积约为30—40mL。冷却后将反应物转入分液漏斗，分出红棕色有机相（粗油）约9—10g，含量70—75%，即为4-苯基-2-丁酮和副产物（主要是苄基取代物及未水解的产物）[5]。粗油无需提纯即可供制备亚硫酸氢钠加成物之用。

纯粹4-酮基-2-丁酮为无色透明液体，沸点为233—234℃[96—102℃/1.07—1.2kPa(8—9mmHg)]，折光率n_D^{20}=1.5110。

2．亚硫酸氢钠加成物的制备

在100mL锥形瓶中加入上述得到的粗油和35mL95%的乙醇，在水浴上加热至60℃制成乙醇溶液备用。

在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三颈瓶中，加入6.3g焦亚硫酸钠和27.5mL水，加热至80℃左右，搅拌使固体溶解。在搅拌下将上述粗油的乙醇溶液自冷凝管顶端慢慢加到三颈瓶中，加热回流15min，得到透明溶液。冷却让其结晶，抽滤，并用少量乙醇洗涤，得白色片状结晶，为4-苯基-2-丁酮亚硫酸氢钠加成物。进一步提纯可用70%乙醇重结晶，干燥后得加成物纯品约3—4g。

本实验约需10—12h。

[注释]

(1) 本实验第一步制备要求仪器干燥并使用绝对乙醇，乙醇中所含少量的水会明显降低产率。绝对乙醇的制备见附录V.2。

(2) 金属钠的称量和操作见实验三十乙酰乙酸乙酯注释(2)。制备醇钠时，待加入的钠应置于干燥锥形瓶中并塞紧瓶口。

（3）乙酰乙酸乙酯储存时间过长会出现部分分解，用时需经减压蒸馏重新纯化。

（4）滴加速度不宜太快，以防止酸分解时逸出大量二氧化碳而冲料，

（5）如需制备纯的4-苯基-2-丁酮，可在脱羧反应后，将溶液冷至室温，用稀氢氧化钠溶液调节至中性，每次用15mL乙醚萃取3次，合并醚萃取液，经水洗后用无水氯化钙干燥，在水浴上蒸去乙醚后减压蒸馏，收集96—102℃/1.07—1.2kPa(8—9mmHg)馏分。

[思考题]

（1）乙酰乙酸乙酯在合成上有什么用途？烷基取代乙酰乙酸乙酯与稀碱和浓碱作用将分别得到什么产物？

（2）如何利用乙酰乙酸乙酯合成下列化合物？

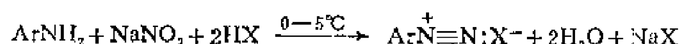
① 2-庚酮　　② 4-甲基-2-己酮

③ 苯甲酰乙酸乙酯　　④ 2,6-庚二酮

（复核：焦天权，王清廉）

4.13 重氮盐及其反应

芳香族伯胺在强酸性介质中与亚硝酸作用，生成重氮盐的反应，称为重氮化反应。

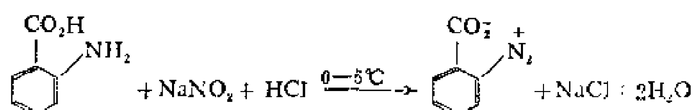


$$ArNH_2+NaNO_2+2HX \xrightarrow{0-5℃} Ar\overset{+}{N}\equiv N:X^-+2H_2O+NaX$$

这是芳香伯胺特有的性质，生成的化合物$Ar\overset{+}{N}_2X^-$称为重氮盐（diazonium salt）。与脂肪族重氮盐不同，芳基重氮盐中，重氮基上的π电子可以同苯环上的π电子重叠，共轭作用使稳定性增加。因此，芳基重氮盐可在冰浴温度下制备和进行反应，作为中间体用来合成多种有机化合物，被称为芳香族的“Grignard试剂”，无论在工业或实验室制备中都具有很重要的价值。

重氮盐通常的制备方法是将芳胺溶解或悬浮于过量的稀酸中(酸的物质的量为芳胺的2.5倍左右)，把溶液冷却至0—5℃，然后加入与芳胺物质的量相等的亚硝酸钠水溶液。一般情况下，反应迅速进行，重氮盐的产率差不多是定量的。由于大多数重氮盐很不稳定，室温即会分解放出氮气，故必须严格控制反应温度。当氨基的邻或对位有强的吸电子基如硝基或磺酸基时，其重氮盐比较稳定，温度可以稍高一点。制成的重氮盐溶液不宜长时间存放，应尽快进行下一步反应。由于大多数重氮盐在干燥的固态受热或震动能发生爆炸，所以通常不需分离，而是将得到的水溶液直接用于下一步合成。只有硼氟酸重氮盐例外，可以分离出来并加以干燥。

酸的用量一般为2.5—3mol，1mol酸与亚硝酸钠反应产生亚硝酸，1mol酸生成重氮盐，余下的过量的酸是为了维持溶液一定的酸度，防止重氮盐与未起反应的胺发生偶联。邻氨基苯甲酸重氮盐是个例外，由于重氮化后生成的内盐比较稳定，故不需要过量的酸。



重氮化反应还必须注意控制亚硝酸钠的用量，若亚硝酸钠过量，则生成多余的亚硝酸会使重氮盐氧化而降低产率。因而在滴加亚硝酸钠溶液时，必须及时用碘化钾-淀粉试纸试验，至刚变蓝为止。

重氮盐的用途很广，其反应可分为两类。一类是用适当的试剂处理，重氮基被—H，—OH，—F，—Cl，—Br，—CN，—NO_2及—SH等基团取代，制备相应的芳香族化合物；另

一类是保留氮的反应，即重氮盐与相应的芳香胺或酚类起偶联反应，生成偶氮染料，在染料工业中占有重要的地位。甲基橙与甲基红就是通过偶联反应来制备的。

实验三十七 对氯甲苯(或邻氯甲苯)

(p-chlorotoluene或o-chlorotoluene)

重氮盐在合成中的重要应用之一是Sandmeyer反应。Sandmeyer(1884年)发现亚铜盐对芳基重氮盐的分解有催化作用。重氮盐溶液在氯化亚铜、溴化亚铜和氰化亚铜存在下，重氮基可以被氯、溴原子和氰基取代，生成芳香族氯化物、溴化物和芳腈。这为从相应的芳胺制备亲核取代芳香化合物提供了理想的途径。一种观点认为，这是一个自由基反应，亚铜盐的作用是传递电子。



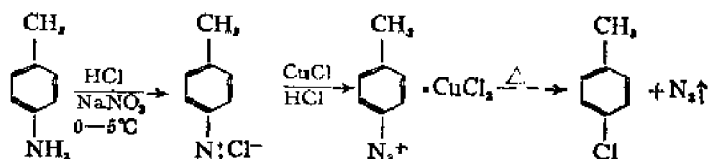




该反应的关键在于相应的重氮盐与氯化亚铜是否能形成良好的复合物。实验中，重氮盐与氯化亚铜以等物质的量混合。由于氯化亚铜在空气中易被氧化，故以新鲜制备为宜。在操作上是将冷的重氮盐溶液慢慢加入较低温度的氯化亚铜溶液中。制备芳腈时，反应需在中性条件下进行，以免氢氰酸逸出。

[反应式]





[试剂]

10.7g(10.7mL，0.1mol)对甲苯胺，7.7g(0.11mol)亚硝酸钠，30g(0.12mol)结晶硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)，7g(0.067mol)亚硫酸氢钠，9g(0.16mol)精盐，4.5g(0.11mol)氢氧化钠，浓盐酸，苯，淀粉-碘化钾试纸，无水氯化钙

[步骤]

1. 氯化亚铜的制备

在500mL圆底烧瓶中放置30g结晶硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、9g精盐及100mL水，加热使固体溶解。趁热(60—70℃)[1]在摇振下加入由7g亚硫酸氢钠[2]与4.5g氢氧化钠及50mL水配成的溶液。溶液由原来的蓝绿色变为浅绿色或无色，并析出白色粉状固体，置于冷水浴中冷却。用倾滗法尽量倒去上层溶液，再用水洗涤两次，得到白色粉末状的氯化亚铜。倒入50mL冷的

浓盐酸，使沉淀溶解，塞紧瓶塞，置冰水浴中冷却备用[3]。

2．重氮盐溶液的制备

在烧杯中放置30mL浓盐酸、30mL水及10.7g对甲苯胺，加热使对甲苯胺溶解。稍冷后，置冰盐浴中并不断搅拌使成糊状，控制在5℃以下。再在搅拌下，由滴液漏斗加入7.7g亚硝酸钠溶于20mL水的溶液，控制滴加速度，使温度始终保持在5℃以下[4]。必要时可在反应液中加一小块冰，防止温度上升。当85%—90%的亚硝酸钠溶液加入后，取一两滴反应液在淀粉-碘化钾试纸上检验。若立即出现深蓝色，表示亚硝酸钠已适量，不必再加，搅拌片刻。重氮化反应越到后来越慢，最后每加一滴亚硝酸钠溶液后，须略等几分钟再检验。

3．对氯甲苯的制备

把制好的对甲苯胺重氮盐溶液，慢慢倒入冷的氯化亚铜盐酸溶液中，边加边振摇烧瓶，不久析出重氮盐-氯化亚铜橙红色复合物，加完后，在室温下放置15min到0.5h。然后用水浴慢慢加热到50—60℃[5]，分解复合物，直至不再有氮气逸出。将产物进行水蒸气蒸馏蒸出对氯甲苯。分出油层，水层每次用15mL苯萃取两次，苯萃取液与油层合并，依次用10%氢氧化钠溶液、水、浓硫酸、水各10mL洗涤。苯层经无水氯化钙干燥后在水浴上蒸去苯，然后蒸馏收集158—162℃的馏分，产量7—9g。

纯粹对氯甲苯的沸点为162℃，折光率n_D^{20}1.5150。

本实验约需6—8h。

邻氯甲苯的制备用邻甲苯胺为原料，所有试剂及用量、实验步骤和条件及产率均与对氯甲苯相同。蒸馏收集154—159℃馏分。

纯粹邻氯甲苯的沸点为159.15℃，折光率n_D^{20}1.5268。

[注释]

（1）在此温度下得到的氯化亚铜粒子较粗，便于处理，且质量较好。温度较低则颗粒较细，难于洗涤。

（2）亚硫酸氢钠的纯度，最好在90%以上。如果纯度不高，按此比例配方时，则还原不完全。且由于碱性偏高，生成部分氢氧化亚铜，使沉淀呈土黄色。此时可根据具体情况，酌加亚硫酸氢钠用量，或适当减少氢氧化钠用量。在实验中如发现氯化亚铜沉淀中杂有少量黄色沉淀时，应立即加几滴盐酸，稍加振荡即可除去。

（3）氯化亚铜在空气中遇热或光易被氧化，重氮盐久置易于分解，为此，二者的制备应同时进行，且在较短的时间内进行混合。氯化亚铜用量较少会降低对氯甲苯产量（因为氯化亚铜与重氮盐的物质的量比是1:1）。

（4）如反应温度超过5℃，则重氮盐会分解使产率降低。

（5）分解温度过高会产生副反应，生成部分焦油状物质。若时间许可，可将混合后生成的复合物在室温放置过夜，然后再加热分解。在水浴加热分解时，有大量氮气逸出，应不断搅拌，以免反应液外溢。

[思考题]

（1）什么叫重氮化反应？它在有机合成中有何应用？

（2）为什么重氮化反应必须在低温下进行？如果温度过高或溶液酸度不够会产生什么副反应？

（3）为什么不直接将甲苯氯化而用Sandmeyer反应来制备邻和对氯甲苯？

（4）氯化亚铜在盐酸存在下，被亚硝酸氧化，反应瓶可以观察到一种红棕色的气体放出，试解释这种现象，并用反应式来表示之。

（5）写出由邻甲苯胺制备下列化合物的反应式，并注明反应试剂和条件。

① 邻甲基苯甲酸　② 邻氯苯甲酸　③ 邻碘甲苯　④邻甲基苯肼

（复核：沈凤嘉，焦天权）

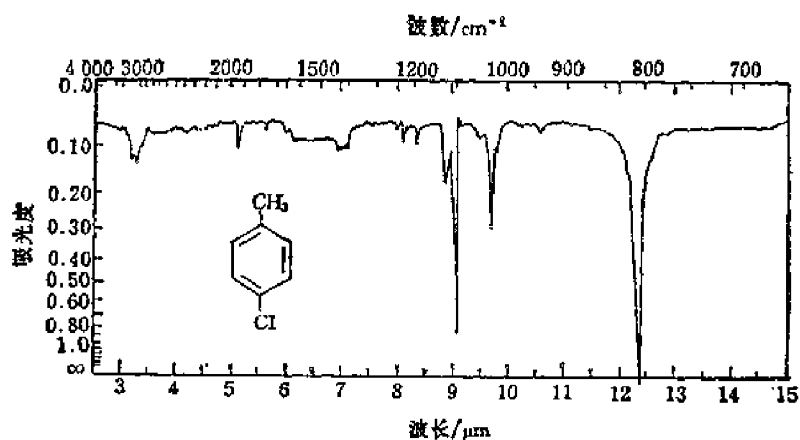


图 4.44 对氯甲苯在CS_2中的红外光谱图

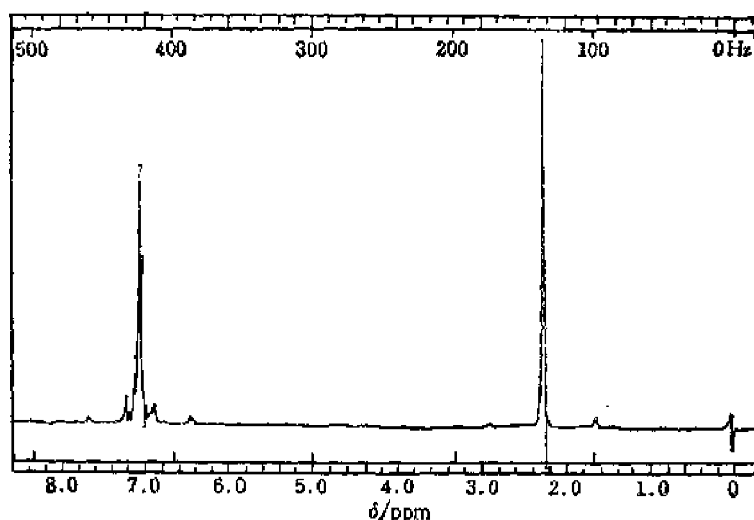


图 4.45 对氯甲苯的核磁共振谱图

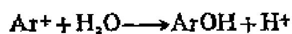
实验三十八 间硝基苯酚

(*m*-nitro phenol)

温热重氮盐的水溶液时，大多数重氮盐发生水解，生成相应的酚并释放出氮气。

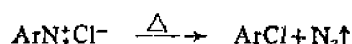


$$ArN_2^+X^- \longrightarrow Ar^+ + N_2\uparrow + X^-$$



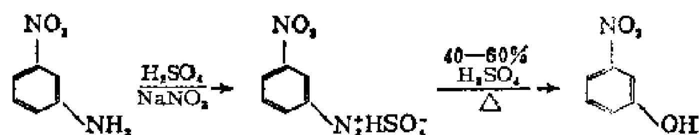
$$Ar^+ + H_2O \longrightarrow ArOH + H^+$$

这是重氮盐的制备要严格控制反应温度并不能长期存放的主要原因，但却为制备间取代的酚类（间硝基苯酚、间溴苯酚）这些不能通过亲电取代反应直接合成的化合物提供了一条间接的途径。当以制备酚为目的时，重氮化通常在硫酸中进行，这是因为使用盐酸时，重氮基被氯原子取代将成为重要的副反应。



水解反应需在强酸性介质中进行，以避免重氮盐与酚之间的偶联，并根据不同的芳胺采取适当的分解温度。

［反应式］



［试剂］

7g(0.05mol)间硝基苯胺，3.4g(0.055mol)亚硝酸钠，浓硫酸，盐酸

［步骤］

1．重氮盐溶液的制备

在250mL烧杯中，配制11mL浓硫酸溶于18mL水的稀硫酸溶液，加入7g研成粉状的间硝基苯胺和20—25g碎冰，充分搅拌，至芳胺变成糊状的硫酸盐。将烧杯置于冰盐浴中冷至0—5℃，在充分搅拌下由滴液漏斗滴加3.4g亚硝酸钠溶于10mL水的溶液。控制滴加速度，使温度始终保持在5℃以下，约5min加完[1]。必要时可向反应液中加入几小块冰，以防温度上升。滴加完毕后，继续搅拌10min。然后取1滴反应液，用淀粉-碘化钾试纸进行亚硝酸试验，若试纸变蓝，表明亚硝酸钠已经过量[2]，必要时，可补加0.5g亚硝酸钠的溶液。然后将反应物在冰盐浴中放置5—10min，部分重氮盐以晶体形式析出，倾滗出大部分上层清液于一锥形瓶中，立即进行下一步实验。

2．间硝基苯酚的制备

在500mL圆底烧瓶中，放置25mL水，在摇荡下小心加入33mL浓硫酸。将配制的稀硫酸在石棉网上加热至沸，分批加入倾滗于锥形瓶中的重氮盐溶液，加入速度保持反应液剧烈地沸腾，约15min加完。然后再分批加入留在烧杯中的重氮盐晶体。控制加入速度，以免因氮气迅速释放产生大量泡沫而使反应物溢出。此时的反应液呈深褐色，部分间硝基苯酚呈黑色油状物析出。加完后，继续煮沸15min。稍冷后，将反应混合物倾入用冰水浴冷却的烧杯中，并充分搅拌，使产物形成小而均匀的晶体。减压抽滤析出的晶体，用少量冰水洗涤几次，压干，湿的褐色粗产物约4—5g。粗产物用15%的盐酸重结晶（每克湿产物约需10—12mL溶剂），并加适量的活性炭脱色。干燥后得淡黄色的间硝基苯酚结晶。产量2.5—3g，熔点96℃。

纯粹间硝基苯酚的熔点为96—97℃。

本实验约需4—6h。

［注释］

（1）亚硝酸钠的加入速度不宜过慢，以防止重氮盐与未反应的芳胺发生偶联生成黄色不溶性的重氮氨基化合物。强酸性介质有利于抑制偶联反应的发生。

（2）游离亚硝酸的存在表明芳胺硫酸盐已充分重氮化。重氮化反应通常使用比计算量多3—5%的亚硝酸钠，过量的亚硝酸易导致重氮基被—NO_2取代和间硝基苯酚被氧化等副反应的发生。

［思考题］

（1）见实验三十七对氯甲苯思考题(2)。

（2）写出由硝基苯为原料制备间硝基苯酚的合成路线，为什么间硝基苯酚不能由苯酚硝化来制备？

（3）邻和对硝基苯胺与氢氧化钠溶液一起煮沸后可生成对应的硝基酚，而间硝基苯胺却不发生类似的反应，试解释之。

（复核：顾尚香，王清廉）

4.14 偶氮化合物与染料

偶氮染料迄今为止仍然是普遍使用的最重要的染料之一。它是指偶氮基（—N═N—）连接两个芳环形成的一类化合物。为了改善颜色和提高染色效果，偶氮染料必须含有成盐的基团如酚羟基、氨基、磺酸基和羧基等。

偶氮染料可通过重氮基与酚类或芳胺发生偶联反应来进行制备，反应速率受溶液pH值影响颇大。重氮盐与芳胺偶联时，在高pH介质中，重氮盐易变成重氮酸盐；而在低pH介质中，游离芳胺则容易转变为铵盐，二者都会降低反应物的浓度。



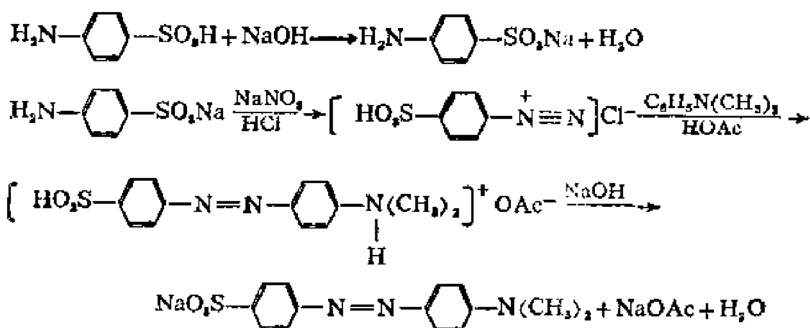


只有溶液的pH值某一范围内使两种反应物都有足够的浓度时，才能有效地发生偶联反应。胺的偶联反应，通常在中性或弱酸性介质（pH4—7）中进行，通过加入缓冲剂醋酸钠来加以调节；酚的偶联反应与胺相似，为了使酚成为更活泼的酚氧基负离子与重氮盐发生偶联，反应需在中性或弱碱性介质(pH7—9)中进行。

实验三十九 甲 基 橙

(methyl orange)

［反应式］



［试剂］

2.1g(0.01mol)对氨基苯磺酸晶体(HO_3S—⌬—$NH_2 \cdot 2H_2O$)，0.8g(0.11mol)亚硝酸钠，1.2g（约1.3mL，0.01mol)*N*,*N*-二甲苯胺，盐酸，氢氧化钠，乙醇，乙醚，冰醋酸，淀粉-碘化钾试纸

［步骤］

1. 重氮盐的制备

在烧杯中放置10mL5%氢氧化钠溶液及2.1g对氨基苯磺酸[1]晶体，温热使溶。另溶0.8g

亚硝酸钠于6mL水中，加入上述烧杯内，用冰盐浴冷至0—5℃。在不断搅拌下，将3mL浓盐酸与10mL水配成的溶液缓缓滴加到上述混合溶液中，并控制温度在5℃以下。滴加完后用淀粉-碘化钾试纸检验[2]。然后在冰盐浴中放置15min以保证反应完全[3]。

2．偶合

在试管内混合1.2g*N*,*N*-二甲基苯胺和1mL冰醋酸，在不断搅拌下，将此溶液慢慢加到上述冷却的重氮盐溶液中。加完后，继续搅拌10min，然后慢慢加入25mL5%氢氧化钠溶液，直至反应物变为橙色，这时反应液呈碱性，粗制的甲基橙呈细粒状沉淀析出[4]。将反应物在沸水浴上加热5min，冷至室温后，再在冰水浴中冷却，使甲基橙晶体析出完全。抽滤收集结晶，依次用少量水、乙醇、乙醚洗涤，压干。

若要得到较纯产品，可用溶有少量氢氧化钠（约0.1—0.2g）的沸水（每克粗产物约需25mL）进行重结晶。待结晶析出完全后，抽滤收集，沉淀依次用少量乙醇、乙醚洗涤[5]。得到橙色的小叶片状甲基橙结晶[6]，产量2.5g。

溶解少许甲基橙于水中，加几滴稀盐酸溶液，接着用稀的氢氧化钠溶液中和，观察颜色变化。

本实验约需4—6h。

［注释］

（1）对氨基苯磺酸是两性化合物，酸性比碱性强，以酸性内盐存在，所以它能与碱作用成盐而不能与酸作用成盐。

（2）若试纸不显蓝色，尚需补充亚硝酸钠溶液。

（3）在此时往往析出对氨基苯磺酸的重氮盐。这是因为重氮盐在水中可以电离，形成中性内盐（$^{-}O_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N$），在低温时难溶于水而形成细小晶体析出。

（4）若反应物中含有未作用的*N*,*N*-二甲基苯胺醋酸盐，在加入氢氧化钠后，就会有难溶于水的*N*,*N*-二甲基苯胺析出，影响产物的纯度。湿的甲基橙在空气中受光的照射后，颜色很快变深，所以一般得紫红色粗产物。

（5）重结晶操作应迅速，否则由于产物呈碱性，在温度高时易使产物变质，颜色变深。用乙醇、乙醚洗涤的目的是使其迅速干燥。

（6）甲基橙的另一制法：在100mL烧杯中放置2.1g磨细的对氨基苯磺酸和20mL水，在冰盐浴中冷却至0℃左右；然后加入0.8g磨细的亚硝酸钠，不断搅拌，直到对氨基苯磺酸全溶为止。

在另一试管中放置1.2g二甲苯胺（约1.3mL），使其溶于15mL乙醇中，冷却到0℃左右。然后，在不断搅拌下滴加到上述冷却的重氮化溶液中，继续搅拌2—3min。在搅拌下加入2—3mL 1mol/L氢氧化钠溶液。

将反应物（产物）在石棉网上加热至全部液解。先静置冷却，待生成相当多美丽的小叶片状晶体后，再于冰水中冷却，抽滤，产品可用15—20mL水重结晶，并用5mL酒精洗涤，以促其快干。产量约2g，产品橙色。用此法制得的甲基橙颜色均一，但产量略低。

［思考题］

（1）什么叫偶联反应？试结合本实验讨论一下偶联反应的条件。

（2）在本实验中，制备重氮盐时为什么要把对氨基苯磺酸变成钠盐？本实验如改成下列操作步骤：先将对氨基苯磺酸与盐酸混合，再滴加亚硝酸钠溶液进行重氮化反应，可以吗？为什么？

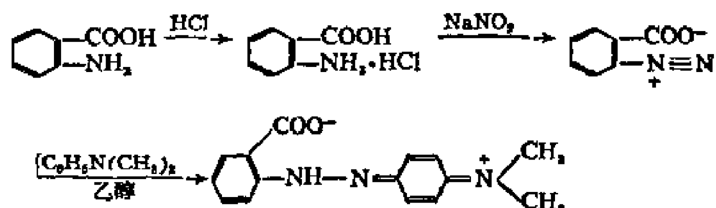
（3）试解释甲基橙在酸碱介质中的变色原因，并用反应式表示。

（复核：王清廉，焦天权）

实验四十　甲　基　红

(methyl red)

[反应式]



[试剂]

3g (0.022mol) 邻氨基苯甲酸，0.7g (0.01mol) 亚硝酸钠，1.2g (0.01mol) *N,N*-二甲苯胺，1:1盐酸，95%乙醇，甲苯，甲醇

[步骤]

在50mL烧杯中，放入3g邻氨基苯甲酸及12mL1:1的盐酸，加热使溶。冷却后析出白色针状邻氨基苯甲酸盐酸盐，抽滤，用少量冷水洗涤晶体[1]，干燥后产量约3.2g。

在100mL锥形瓶中，溶解1.7g邻氨基苯甲酸盐酸盐于30mL水中，在冰水浴中冷却至5—10℃，倒入0.7g亚硝酸钠溶于5mL水的溶液，振摇后，制成的重氮盐溶液置于冰水浴中备用。

另将1.2g *N,N*-二甲基苯胺溶于12mL95%乙醇的溶液倒至上述已制好的重氮盐中，用软木塞塞紧瓶口，自冰水浴移出，用力振摇。放置后，析出甲基红红色沉淀，不久凝成一大块，极难过滤，可用水浴加热，再使其缓缓冷却。放置2—3min后，抽滤，得到红色无定形固体，以少量甲醇洗涤，干燥后，粗产物约2g，用甲苯重结晶[2]（每克产品约需15—20mL），熔点181—182℃，产量约1.5g。

取少量甲基红溶于水中，向其中加入几滴稀盐酸，接着用稀氢氧化钠溶液中和，观察颜色变化。

纯粹甲基红的熔点为183℃。

本实验约需4—6h。

[注释]

(1) 邻氨基苯甲酸盐酸盐在水中溶解度很大，只能用少量水洗涤。

(2) 为了得到较好的结晶，将趁热过滤下来的甲苯溶液再加热回流，然后放入热水中令其缓缓冷却。抽滤收集后，可得到有光泽的片状结晶。

[思考题]

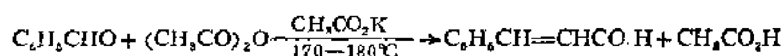
(1) 见实验三十九甲基橙思考题(1)。

(2) 试解释甲基红在酸碱介质中的变色原因，并用反应式表示。

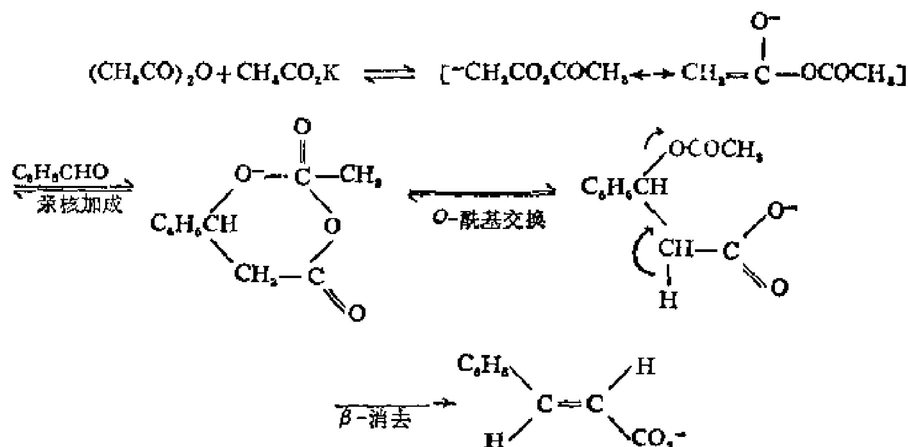
（复核：沈凤嘉，蔡关兴）

4.15 Perkin反应

芳香醛和酸酐在碱性催化剂作用下，可以发生类似羟醛缩合的反应，生成α,β-不饱和芳香醛，称为Perkin反应。催化剂通常是相应酸酐的羧酸钾或钠盐，有时也可用碳酸钾或叔胺代替，典型的例子是肉桂酸的制备。



碱的作用是促使酸酐的烯醇化，生成醋酸酐碳负离子，接着碳负离子与芳醛发生亲核加成，第三步是中间产物的氧酰基交换产生更稳定的β-酰氧基丙酸负离子，最后经β-消去产生肉桂酸盐。用碳酸钾代替醋酸钾，反应周期可明显缩短。反应过程可表示如下：

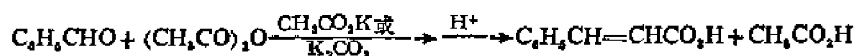


有趣的是，虽然理论上肉桂酸存在顺反异构体，但Perkin反应只得到反式肉桂酸（熔点133℃），顺式异构体（熔点68℃）不稳定，在较高的反应温度下很容易转变为热力学更稳定的反式异构体。

实验四十一 肉 桂 酸

(cinnamic acid)

［反应式］



实验方法(一)：用无水醋酸钾作缩合剂

［试剂］

5.3g（5mL，0.05mol）苯甲醛（新蒸），8g（7.5mL，0.078mol）醋酸酐（新蒸），3g无水醋酸钾[1]，碳酸钠，浓盐酸

［步骤］

在100mL圆底烧瓶中，混合3g无水醋酸钾、7.5mL醋酸酐和5mL苯甲醛，在石棉网上用小火加热回流1.5—2h。

反应完毕后，将反应物趁热倒入500mL圆底烧瓶中，并以少量沸水冲洗反应瓶几次，使反应物全部转移至500mL烧瓶中。加入适量的固体碳酸钠（约5—7.5g），使溶液呈微碱性，进行水蒸气蒸馏（蒸去什么?）至馏出液无油珠为止。

残留液加入少量活性炭，煮沸数分钟趁热过滤。在搅拌下往热滤液中小心加入浓盐酸至呈酸性。冷却，待结晶全部析出后，抽滤收集，以少量冷水洗涤，干燥，产量约4g。可在热水或3:1的稀乙醇中进行重结晶，熔点131.5—132℃。

纯粹肉桂酸（反式）为白色片状结晶，熔点133℃。

本实验约需5—6h。

实验方法(二)：用无水碳酸钾作缩合试剂

［试剂］

5.3g（5mL，0.05mol）苯甲醛（新蒸），15g（14mL，0.0145mol）醋酸酐（新蒸），7g无水碳酸钾，10%氢氧化钠，浓盐酸

［步骤］

在250mL圆底烧瓶中，混合7g无水碳酸钾，5mL苯甲醛和14mL醋酸酐，将混合物在170—180℃的油浴[2]中，加热回流45min。由于有二氧化碳逸出，最初反应会出现泡沫。

冷却反应混合物，加入40mL水浸泡几分钟，用玻棒或不诱钢刮刀轻轻捣碎瓶中的固体，进行水蒸气蒸馏（蒸去什么？），直至无油状物蒸出为止。将烧瓶冷却后，加入40mL 10%氢氧化钠水溶液，使生成的肉桂酸形成钠盐而溶解。再加入90mL水，加热煮沸后加入少量活性炭脱色，趁热过滤。待滤液冷至室温后，在搅拌下，小心加入20mL浓盐酸和20mL水的混合液，至溶液呈酸性。冷却结晶，抽滤析出的晶体，并用少量冷水洗涤，干燥后称重，粗产物约4g。可用3:1的稀乙醇重结晶。

本实验约需4h。

［注释］

（1）无水醋酸钾需新鲜熔焙。将含水醋酸钾放入蒸发皿中加热，则盐先在所含的结晶水中溶化，水分挥发后又结成固体。强热使固体再熔化，并不断搅拌，使水分散发后，趁热倒在金属板上，冷后用研钵研碎，放入干燥器中待用。

（2）也可用简易的空气浴代替油浴进行加热，即将烧瓶底部向上移动，稍微离开石棉网进行加热回流。

［思考题］

（1）用无水醋酸钾作缩合剂，回流结束后加入固体碳酸钠使溶液呈碱性，此时溶液中有哪几种化合物，各以什么形式存在?

（2）实验方法（一）中，水蒸气蒸馏前若用氢氧化钠溶液代替碳酸钠碱化时有什么不好?

（3）用丙酸酐和无水丙酸钾与苯甲醛反应，得到什么产物？写出反应式。

（4）在Perkin反应中，如使用与酸酐不同的羧酸盐，会得到两种不同的芳基丙烯酸，为什么?

（复核，高坤，王清廉）

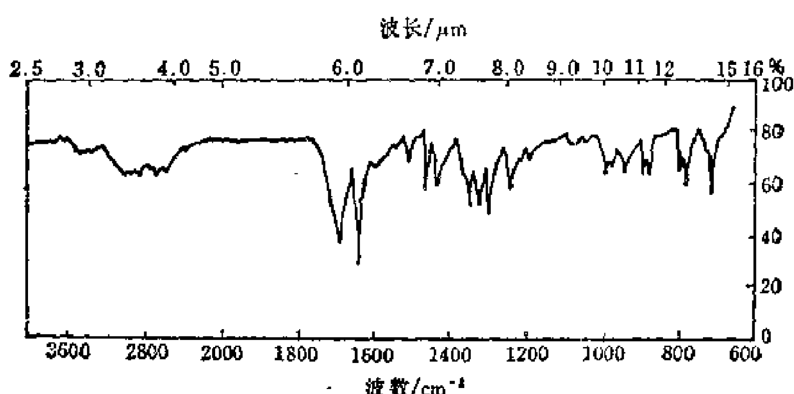
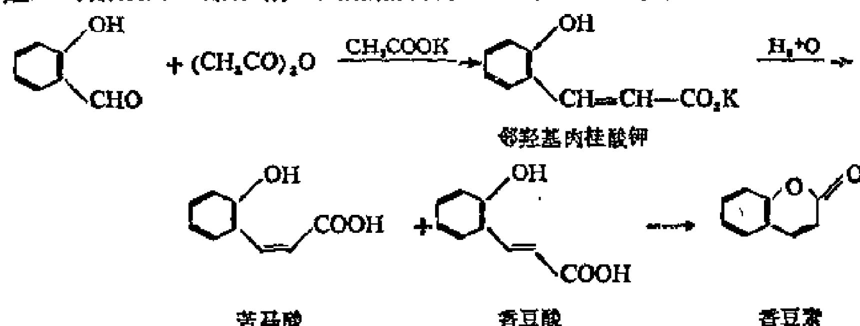


图 4.46 肉桂酸的红外光谱图

实验四十二 香豆素-3-羧酸 (coumarin-3-carboxylic acid)

香豆素又名1,2-苯并吡喃酮，白色斜方晶体或结晶粉末，存在于许多天然植物中。它最早是1820年从香豆的种子中发现的，也含于薰衣草、桂皮的精油中。香豆素为香辣型，表现为甜而有香茅草的香气，是重要的香料，常用作定香剂，用于配制香水、花露水香精。香豆素的衍生物除用作香料外，还可用作农药、杀鼠剂、医药等。

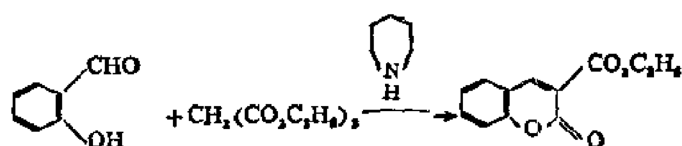
由于天然植物中香豆素含量很少，大量是通过合成得到的。1868年，Perkin用邻羟基苯甲醛（水杨醛）与醋酸酐、醋酸钠一起加热制得，称为Perkin合成法。

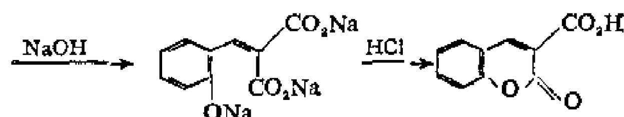


水杨醛和醋酸酐首先在碱性条件下缩合，经酸化后生成邻羟基肉桂酸，接着在酸性条件下闭环成香豆素。

本实验采用改进的方法进行合成，用水杨醛和丙二酸酯在有机碱的催化下，可在较低的温度合成香豆素的衍生物。这种合成方法称为Knovengel反应。水杨醛与丙二酸酯在六氢吡啶催化下，缩合生成中间体香豆素-3-甲酸乙酯。后者加碱水解，不但酯基而且内酯也被水解，然后酸化再次闭环内酯化即生成香豆素-3-羧酸。

［反应式］





[试剂]

5g（4.2mL，0.014mol）水杨醛，7.2g（6.8mL，0.045mol）丙二酸酯，无水乙醇，六氢吡啶，冰醋酸，95%乙醇，氢氧化钠，浓盐酸，无水氯化钙

[步骤]

1．香豆素-3-甲酸乙酯

在干燥的100mL圆底烧瓶中，加入4.2mL水杨醛、6.8mL丙二酸酯、25mL无水乙醇、0.5mL六氢吡啶和2滴冰醋酸，放入几粒沸石后，装上回流冷凝管，冷凝管上口接一氯化钙干燥管。在水浴上加热回流2h。稍冷后将反应物转移到锥形瓶中，加入30mL水，置于冰浴中冷却。待结晶完全后，过滤，晶体每次用2—3mL 50%冰冷过的乙醇洗涤2—3次。粗产物为白色晶体，经干燥后重约6—7g，熔点92—93℃。粗产物可用25%的乙醇水溶液重结晶，熔点93℃。

2．香豆素-3-羧酸

在100mL圆底烧瓶中加入4g香豆素-3-甲酸乙酯，3g氢氧化钠、20mL 95%乙醇和10mL水，加入几粒沸石，装上回流冷凝管，用水浴加热至酯溶解后，再继续回流15min。稍冷后，在搅拌下将反应混合物加到盛有10mL浓盐酸和50mL水的烧杯中，立即有大量白色结晶析出。在冰浴中冷却使结晶完全。抽滤，用少量冰水洗涤晶体，压干，干燥后重约3g，熔点188℃。粗品可用水重结晶。

纯粹香豆素-3-羧酸的熔点为190℃（分解）。

本实验约需6—8h。

[思考题]

（1）试写出利用Knovengel反应制备香豆素-3-羧酸的反应机理。反应中加入醋酸的目的是什么？

（2）如何利用香豆素-3-羧酸制备香豆素？

（复核：蒋继宗，吴海涛）

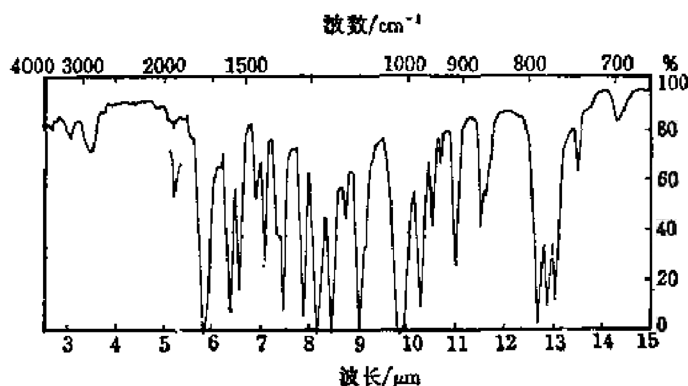


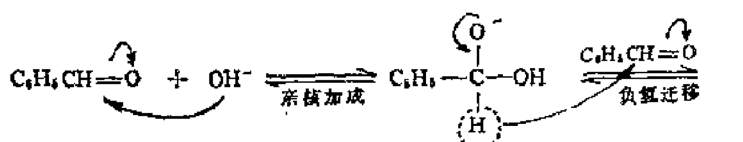
图 4.47 香豆素-3-甲酸乙酯的红外光谱图

4.16 Cannizzaro反应

芳醛和其它无α-活泼氢的醛（如甲醛、三甲基乙醛等）与浓的强碱溶液作用时，发生自身氧化还原反应，一分子醛被还原为醇，另一分子醛被氧化为酸，此反应称为Cannizzaro反应。例如：



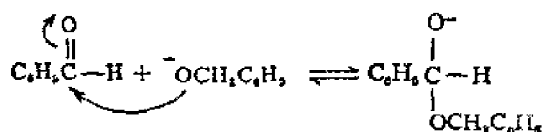
Cannizzaro反应的实质是羰基的亲核加成。反应涉及了羟基负离子对一分子芳香醛的亲核加成，加成物的负氢向另一分子苯甲醛的转移和酸碱交换反应，其机理可表示如下：

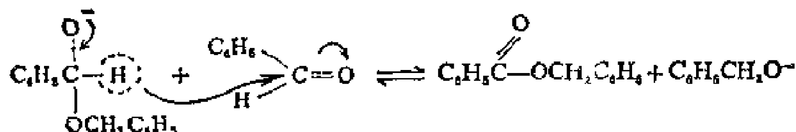




苯甲醛在低温和过量碱存在下，产物中可分离出苯甲酸苄酯，这可能是由于苯甲醇在碱溶液中形成苄氧基负离子（$C_6H_5CH_2O^-$）对苯甲醛发生亲核加成反应的结果。

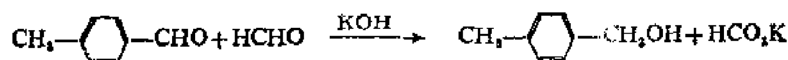






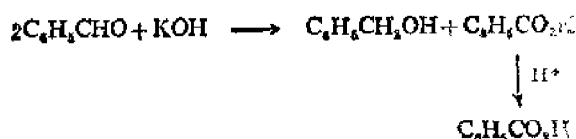
在Cannizzaro反应中，通常使用50%的浓碱，其中碱的物质的量比醛的物质的量多一倍以上。否则反应不完全，未反应的醛与生成的醇混在一起，通过一般蒸馏很难分离。

芳醛与甲醛在浓碱存在下发生交叉的Cannizzaro反应，更活泼的甲醛作为氢的受体。当使用过量甲醛时，芳醛几乎可全部转化为芳醇，过量的甲醛被转化为甲酸盐和甲醇。



实验四十三　苯甲醇和苯甲酸
(benzyl alcohol and benzoic acid)

【反应式】



［试剂］

21g（20mL，0.2mol）苯甲醛（新蒸），18g（0.32mol）氢氧化钾，乙醚，10% 碳酸钠溶液，浓盐酸

［步骤］

在125mL锥形瓶中配制18g氢氧化钾和18mL水的溶液，冷至室温后，加入20mL新蒸过的苯甲醛。用橡皮塞塞紧瓶口，用力振摇[1]，使反应物充分混合，最后成为白色糊状物，放置24h以上。

向反应混合物中逐渐加入足够量的水（约60mL），不断振摇使其中的苯甲酸盐全部溶解。将溶液倒入分液漏斗，每次用20mL乙醚萃取三次（萃取出什么?）。合并乙醚萃取液，依次用5mL饱和亚硫酸氢钠溶液、10mL 10%碳酸钠溶液及10mL 水洗涤，最后用无水硫酸镁或无水碳酸钾干燥。

干燥后的乙醚溶液，先蒸去乙醚，再蒸馏苯甲醇，收集204—206℃的馏分，产量约8g。

纯粹苯甲醇的沸点为205.35℃，折光率n_D^{20}1.5396。

乙醚萃取后的水溶液，用浓盐酸酸化至使刚果红试纸变蓝。充分冷却使苯甲酸析出完全，抽滤，粗产物用水重结晶，得苯甲酸8—9g。熔点121—122℃。

纯粹苯甲酸的熔点为122.4℃。

本实验约需8h。

［注释］

（1）充分摇振是反应成功的关键。如混合充分，放置24h后混合物通常在瓶内固化，苯甲醛气味消失。

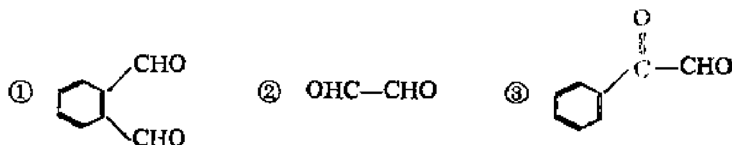
［思考题］

（1）试比较Cannizzaro反应与羟醛缩合反应在醛的结构上有何不同?

（2）本实验中两种产物是根据什么原理分离提纯的？用饱和的亚硫酸氢钠及10%碳酸钠溶液洗涤的目的何在?

（3）乙醚萃取后的水溶液，用浓盐酸酸化到中性是否最适当？为什么？不用试纸或试剂检验，怎样知道酸化已经恰当?

（4）写出下列化合物在浓碱存在下发生Cannizzaro反应的产物。



（复核：王清廉，沈凤嘉）

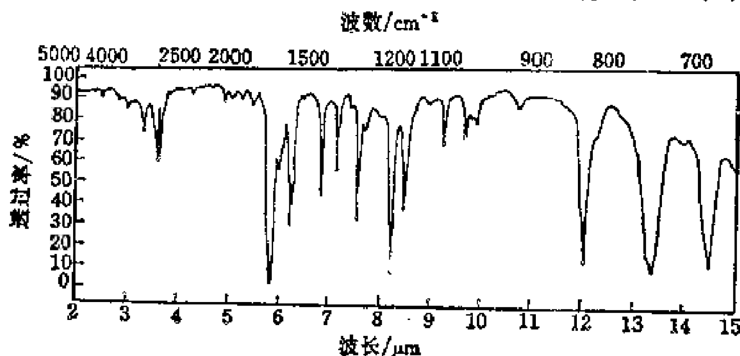


图 4.48 苯甲醛的红外光谱图

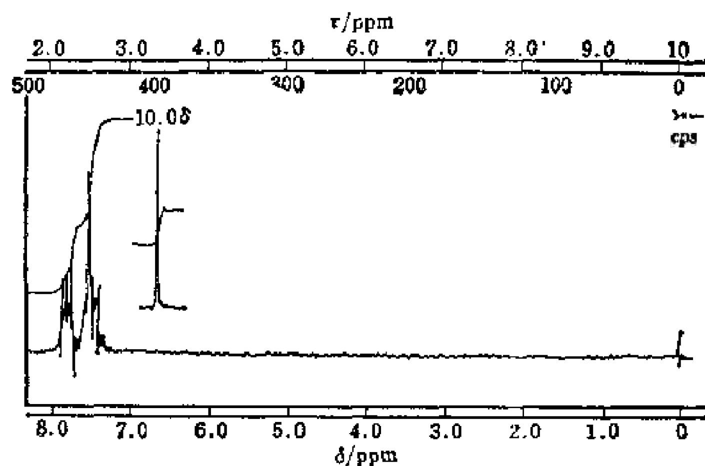


图 4.49 苯甲醛的核磁共振谱图

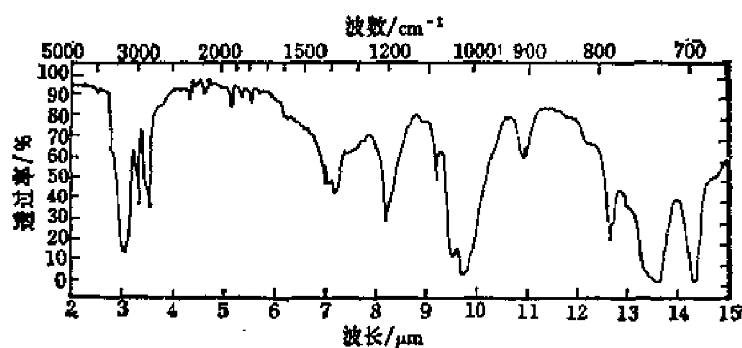
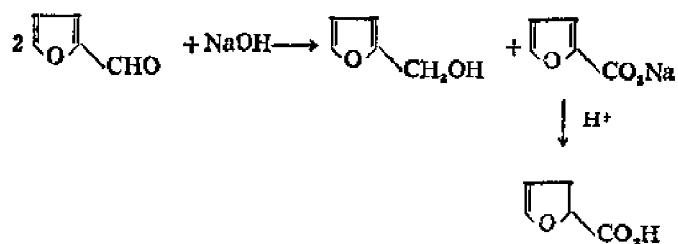


图 4.50 苄醇的红外光谱图

实验四十四 呋喃甲醇与呋喃甲酸

(2-furylcohol and 2-furoic acid)

［反应式］



［试剂］

19g (16.4mL, 0.2mol) 呋喃甲醛[1] (新蒸), 8g(0.2mol) 氢氧化钠, 乙醚, 盐酸, 无水碳酸钾

［步骤］

在250mL烧杯中，放置16.4mL呋喃甲醛，将烧杯浸于冰水中冷却。另取8 g 氢氧化钠溶于

12mL水中。冷却后，在搅拌下，用滴管将氢氧化钠溶液滴加到呋喃甲醛中。滴加过程必须保持反应混合物温度在8—12℃之间[2]。加完后，仍保持此温度继续搅拌1h，反应即可完成，得一米黄色浆状物[3]。

在搅拌下向反应混合物中加入适量的水，使沉淀恰好完全溶解[4]，此时溶液呈暗红色。将溶液转入分液漏斗中，每次用15mL乙醚萃取4次。合并醚萃取液，用无水碳酸钾干燥后，先在水浴上蒸去乙醚，然后在石棉网上加热蒸馏呋喃甲醇，收集169—172℃馏分，产量6—7g。

纯粹呋喃甲醇为无色透明液体，沸点171℃，折光率n_D^{20}=1.4868。

乙醚提取后的水溶液在搅拌下慢慢加入浓盐酸，至刚果红试纸变蓝[5](约需5mL)。冷却结晶，抽滤，产物用少量冷水洗涤，抽干后收集产品。粗产物用水重结晶[6]，得白色针状呋喃甲酸，产量约8g，熔点133—134℃。

纯粹呋喃甲酸熔点为133—134℃。

本实验约需8h。

[注释]

(1) 呋喃甲醛存放过久会变成棕褐色甚至黑色，同时往往含有水分，因此使用前需蒸馏提纯，收集155—162℃馏分，最好在减压下蒸馏，收集54—55℃/2.27kPa (17mmHg) 馏分。新蒸的呋喃甲醛为无色或淡黄色液体。

(2) 反应温度若高于12℃，则反应物温度极易升高而难以控制，致使反应物变成深红色；若低于8℃，则反应过慢，可能积累一些氢氧化钠，一旦发生反应，则过于猛烈，易使温度迅速升高，增加副反应，影响产量及纯度。自氧化还原反应是在两相间进行的，因此必须充分搅拌。呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备也可在相同条件下，采取反加的方法，将呋喃甲醛滴加到氢氧化钠溶液中，反应较易控制，产率相仿。

(3) 加完氢氧化钠溶液后，若反应液已变成粘稠物而无法搅拌时，就不需继续搅拌即可往下进行。

(4) 加水过多会损失一部分产品。

(5) 酸要加够，以保证pH=3左右，使呋喃甲酸充分游离出来，这步是影响呋喃甲酸收率的关键。

(6) 重结晶呋喃甲酸粗品时，不要长时间加热回流。如长时间加热回流，部分呋喃甲酸会被分解，出现焦油状物。

(7) 测定熔点时，约于125℃开始软化，完全熔融温度约为132℃。一般实验产品熔点约为130℃。

[思考题]

(1) 见实验四十三苯甲醇和苯甲酸思考题（1）、（4）。

(2) 本实验根据什么原理来分离和提纯呋喃甲醇和呋喃甲酸这两种产物？

(3) 用浓盐酸将乙醚萃取后的呋喃甲酸水溶液酸化至中性是否适当？为什么？若不用刚果红试纸，你将如何判断酸化是否恰当？

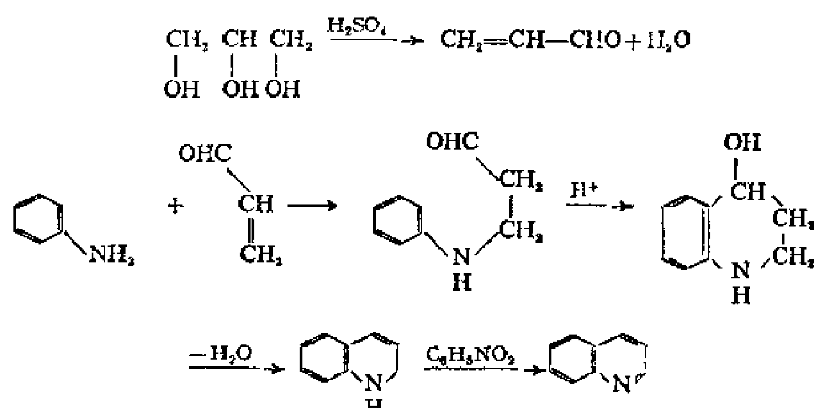
（复核：曹小平，吴海涛）

4.17 Skraup反应

Skraup反应是合成杂环化合物喹啉及其衍生物最重要的方法。它是用芳胺与无水甘油、浓硫酸及弱氧化剂硝基化合物或砷酸等一起加热而得。为避免反应过于剧烈，常加入少量硫酸亚铁作为氧载体。浓硫酸的作用是使甘油脱水成丙烯醛，并使芳胺与丙烯醛的加成产物脱水成环。硝基化合物则将1,2-二氢喹啉氧化成喹啉，本身被还原成芳胺，也可参与缩合反应。Skraup反应中所用的硝基化合物要与芳胺的结构相对应，否则将导致产生混合产物。有时也

可用碘作氧化剂，它可缩短反应周期并使反应平稳地进行。

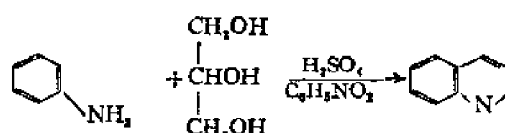
喹啉形成的可能过程如下：



实验四十五　喹　　啉

(quinoline)

［反应式］



［试剂］

9.3g(9.3mL，0.1mol)苯胺，38g(30.5mL，0.41mol)无水甘油[1]，8g(6.7mL，0.065 mol)硝基苯，4g硫酸亚铁，18mL浓硫酸，3g亚硝酸钠，淀粉-碘化钾试纸，乙醚，氢氧化钠

［步骤］

在500mL圆底烧瓶中，称取38g无水甘油，再依次加入4g研成粉末的硫酸亚铁、9.3mL苯胺及6.7mL硝基苯，充分混合后在摇动下缓缓加入18mL浓硫酸[2]。装上回流冷凝管，在石棉网上用小火加热。当溶液刚开始沸腾时，立即移去火源[3]（如反应太剧烈，可用湿布敷于烧瓶上冷却）。待反应缓和后，再用小火加热，保持反应回流约2h。

待反应物稍冷后，向烧瓶中慢慢加入30%的氢氧化钠溶液，使混合物呈强碱性[4]。然后进行水蒸气蒸馏，蒸出喹啉和未反应的苯胺及硝基苯，直至馏出液不显浑浊为止（约需收集100mL）。

馏出液用浓硫酸酸化（约需10mL），使成强酸性后，用分液漏斗将不溶的黄色油状物分出。剩余的水溶液倒入500mL烧杯，置于冰浴中冷却至5℃左右，慢慢加入3g亚硝酸钠和10mL水配成的溶液，直至取出一滴反应液使碘粉-碘化钾试纸立即变蓝为止（由于重氮化反应在接近完成时，反应变得很慢，故应在加入亚硝酸钠2—3min后再检验是否有亚硝酸存在）。然后将混合物在沸水浴上加热15min，至无气体放出为止。冷却后，向溶液中加入30%氢氧化钠溶液，使成强碱性，再进行水蒸气蒸馏。从馏出液中分出油层，水层每次用25mL乙醚萃取两

次。合并油层及醚萃取液，用固体氢氧化钠干燥后，先在水浴上蒸去乙醚，再改用空气冷凝管在石棉网上加热蒸出喹啉[5]，收集234—238℃馏分，产量8—10g[6]。

纯粹喹啉为无色透明液体，沸点238.05℃，折光率n_D^{20}=1.6268。

本实验约需8 h。

[注释]

（1）所用甘油的含水量不应超过0.5%（d=1.26）。如果甘油中含水量较大时，则喹啉的产量不好。可将普通甘油在通风橱内置于瓷蒸发皿中加热至180℃，冷至100℃左右，放入盛有硫酸的干燥器中备用。

（2）试剂必须按所述次序加入，如果浓硫酸比硫酸亚铁早加，则反应往往很剧烈，不易控制。

（3）此系放热反应，溶液呈微沸，表示反应已经开始。如继续加热，则反应过于激烈，会使溶液冲出容器。

（4）每次碱化或酸化时，都必须将溶液稍加冷却，用试纸检验至呈明显的强碱或强酸性。

（5）最好在减压下蒸馏，收集110—114℃/1.87kPa(14mmHg)，118—120℃/2.67kPa(20mmHg)或130—132℃/5.33kPa(40mmHg)的馏分，可以得到无色透明的产品。

（6）产率以苯胺计算，不考虑硝基苯部分转化成苯胺而参与反应的量。

[思考题]

（1）本实验中，为了从喹啉中除去未作用的苯胺和硝基苯，采用了什么方法？试简述之。并用反应式表示加入亚硝酸钠后所发生的变化。

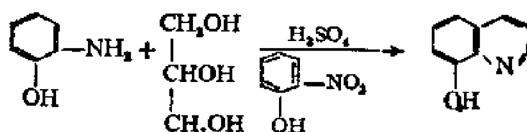
（2）在Skraup合成中，用对甲苯胺和邻甲苯胺代替苯胺作原料，应得到什么产物？硝基化合物应如何选择？

（复核：王清廉，沈凤嘉）

实验四十六　8-羟基喹啉

(8-hydroxyquiline)

[反应式]



[试剂]

9.5g(7.5mL，0.1mol)无水甘油[1]，2.8g(0.025mol)邻氨基苯酚，1.8g(0.013mol)邻硝基苯酚，4.5mL浓硫酸，氢氧化钠，乙醇

[步骤]

在100mL圆底烧瓶中称取9.5g无水甘油[1]，并加入1.8g邻硝基苯酚和2.8g邻氨基苯酚，使混合均匀。然后缓缓加入9mL浓硫酸[2]，装上回流冷凝管，在石棉网上用小火加热。当溶液微沸时，立即移去火源[3]。反应大量放热，待作用缓和后，继续加热，保待反应物微沸1.5—2h。

稍冷后，进行水蒸气蒸馏，除去未作用的邻硝基苯酚。瓶内液体冷却后，加入6g氢氧化钠溶于6mL水的溶液。再小心滴入饱和碳酸钠溶液，使呈中性[4]。再进行水蒸气蒸馏，蒸出8-羟基喹啉（约收集馏液200—250mL）[5]。馏出液充分冷却后，抽滤收集析出物，洗涤干燥后得

粗产物5 g左右。

粗产物用4∶1(体积比)乙醇-水混合溶剂重结晶，得8-羟基喹啉2—2.5 g。

取0.5 g上述产物进行升华操作，可得美丽的针状结晶，熔点76℃。

纯粹8-羟基喹啉的熔点为75—76℃。

本实验约需6—8 h。

[注释]

(1) 无水甘油的制备，见实验四十五注释(1)。

(2) 见实验四十五注释(2)。

(3) 见实验四十五注释(3)。

(4) 8-羟基喹啉既溶于酸又溶于碱而成盐，成盐后不被水蒸气蒸馏蒸出，故必须小心中和，控制pH在7—8之间。中和恰当时，瓶内析出沉淀最多。

(5) 为确保产物蒸出，在水蒸气蒸馏后，对残液pH值再进行一次检查，必要时再行水蒸气蒸馏。

(6) 产率以邻氨基苯酚计算，不考虑邻硝基苯酚部分转化后参与反应的量。

[思考题]

(1) 为什么第一次水蒸气蒸馏在酸性下进行，而第二次又要在中性下进行?

(2) 为什么在第二次水蒸气蒸馏前，一定要很好地控制pH范围? 碱性过强时有何不利? 若已发现碱性过强时，应如何补救?

(3) 具有什么条件的固体有机化合物，才能用升华法进行提纯?

(4) 在进行升华操作时。为什么只能用小火缓缓加热?

(5) 如果在Skraup合成中用β-萘胺或邻苯二胺作原料与甘油反应，应得到什么产物?

(复核：焦天权，蔡关兴)

4.18 Diels-Alder反应

一个巧妙地合成六元环的方法是Diels-Alder反应。它是共轭双烯对含活化双键或叁键(亲双烯)分子的1,4加成反应，即包含一个4π电子体系对2π电子体系的加成，因此，该反应也称[4+2]环加成反应。改变共轭双烯与亲双烯的结构，可以得到多种类型的化合物。并且许多反应在室温或溶剂中加热即可进行，产率也比较高，在有机合成中有着广泛的应用。

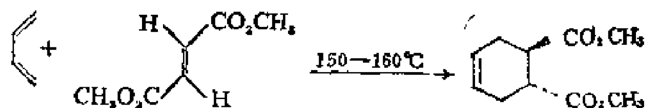
共轭双烯可以是丁二烯的衍生物，也可以是环状的1,3-二烯或呋喃及其衍生物。最典型的亲双烯是β-碳带有吸电子基的不饱和羰基化合物，如马来酸酐、丙烯醛、对苯二醌、丙烯酸酯、丙烯腈和丁炔二羧酸酯等。甚至乙烯和乙炔也可以在一定条件下与活泼的共轭双烯发生反应。

Diels-Alder反应是一个高度的立体专一性反应，其特点表现为：

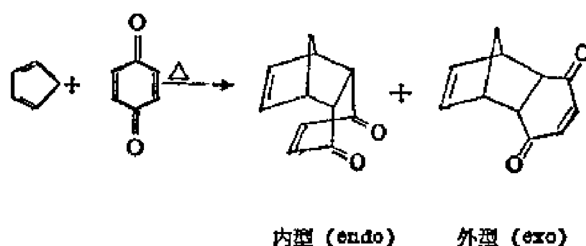
1．共轭双烯以s-顺式构象参与反应，两个双键固定在反位的二烯烃不起反应。例如：



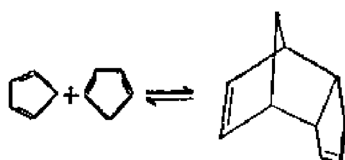
2．1,4环加成反应为立体定向的顺式加成反应，加成产物仍保持共轭二烯和亲双烯原来的构型。例如：



3．反应主要生成内型(endo)而不是外型(exo)的加成产物。例如：



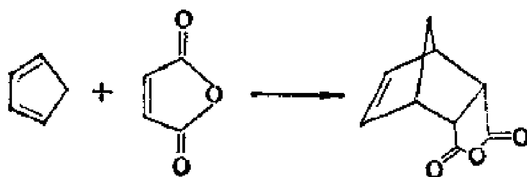
Diels-Alder反应是可逆的。例如环戊二烯在室温下聚合生成双环戊二烯，后者在170℃以上加热时又解聚重新生成环戊二烯。



实验四十七　内型-降冰片烯-顺-5,6-二羧酸酐

(endo-norbornene-cis-5,6-dicarboxylicanhydride)

［反应式］



［试剂］

1.6g(2mL，0.025mol)环戊二烯[1]，2g(0.02mol)马来酸酐，醋酸乙酯，石油醚(bp60—90℃)

［步骤］

在50mL干燥的圆底烧瓶中，加入2 g马来酸酐和7mL醋酸乙酯[2]，在水浴上温热使之溶解。然后加入7mL石油醚，混合均匀后将此溶液置于冰浴中冷却。加入2mL新蒸的环戊二烯，在冷水浴中摇荡烧瓶，直至放热反应完成，析出白色结晶。将反应混合物在水浴上加热使固体重新溶解，再让其缓缓冷却，得到内型-降冰片烯-顺-5,6-二羧酸酐的白色针状结晶，抽滤，干燥后产物约2 g，熔点163—164℃。

上述得到的酸酐很容易水解为内型-顺二羧酸。取1 g酸酐，置于锥形瓶中，加入15mL水，加热至沸使固体和油状物完全溶解后，让其自然冷却，必要时用玻棒摩擦瓶壁促使结晶。得白色棱状结晶0.5 g左右，熔点178—180℃。

本实验约需2—3h。

[注释]

（1）环戊二烯在室温时容易二聚生成二聚体双环戊二烯。商品出售的环戊二烯均为二聚体，将二聚体加热到170℃以上解聚即可得到环戊二烯，具体方法如下：

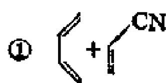
在装有30cm长的刺形分馏柱的圆底烧瓶中，加入环戊二烯，慢慢进行分馏。热裂反应开始要慢，二聚体转变为单体馏出，沸程为40—42℃。控制分馏柱顶端温度计的温度不超过45℃，接受器要用冰水浴冷却。如蒸出的环戊二烯由于接受器中的潮气而呈混浊，可加无水氯化钙干燥。蒸出的环戊二烯应尽快使用，可在冰箱内短期保存。

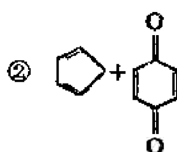
（2）由于马来酸酐遇水会水解成二元酸，反应仪器和所用试剂必须干燥。

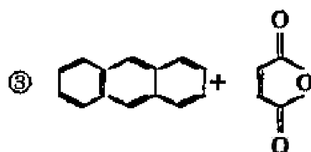
[思考题]

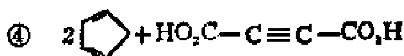
（1）环戊二烯为什么容易二聚和发生Diels-Alder反应？

（2）写出下列Diels-Alder反应的产物：

① 

② 

③ 

④ 

（复核：王清廉，吴海涛）

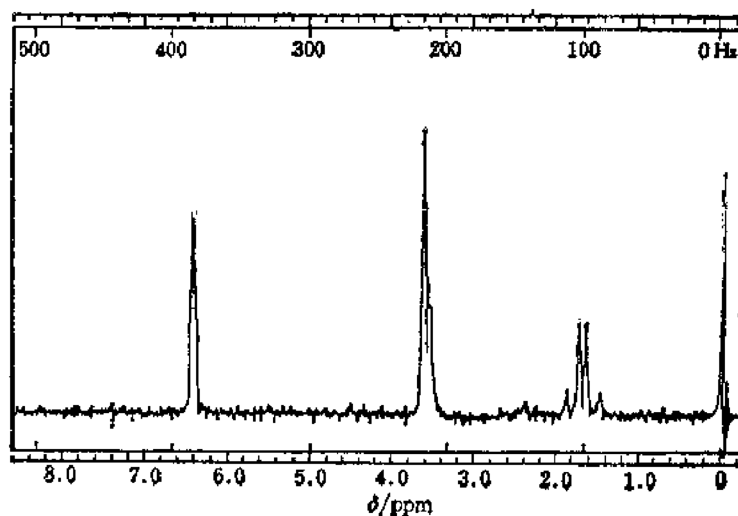
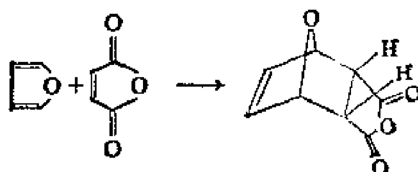


图 4.51 顺降冰片烯-5,6-内型二羧酸酐的核磁共振谱图

实验四十八 3,6-氧桥-1,2,3,6-四氢苯-1,2-二甲酸酐

(3,6-endooxo-bridge-1,2,3,6-tetrahydrobenzene-1,2-difomicanhydride)

[反应式]



[试剂]

1.4g(1.5mL，0.02mol)呋喃，2g(0.02mol)马来酸酐，二氧六环，乙醚

[步骤]

在试管中溶解2 g马来酸酐于5mL二氧六环，加入1.5mL呋喃，充分摇振后塞住管口放置24 h以上。真空抽滤析出的结晶，用少量乙醇洗涤，干燥，产量约3 g，熔点116—117℃。

纯粹产物的熔点为118℃。

本实验约需2 h。

[思考题]

见实验四十七思考题（1）和（2）。

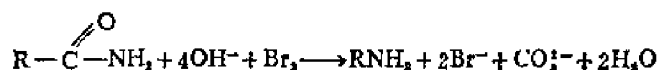
（复核：吴海涛，沈凤嘉）

4.19 重排反应

不少有机反应在反应过程中伴随着官能团的位移或碳架的改变，这类反应称作重排反应。有机化学中涉及的重排反应类型很多，本节列举了Hofmann和Backmann两种经典的重排反应及实验方法。

4.19.1 Hofmann重排

酰胺与氯或溴在碱溶液中反应，生成少一个碳原子的伯胺，称为Hofmann重排，这是由酰胺制备少一个碳原子伯胺的重要方法。

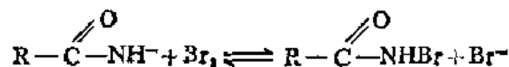


$$R-C(=O)-NH_2+4OH^-+Br_2\longrightarrow RNH_2+2Br^-+CO_3^{2-}+2H_2O$$

反应是通过活性中间体烯氮(nitre)进行的。



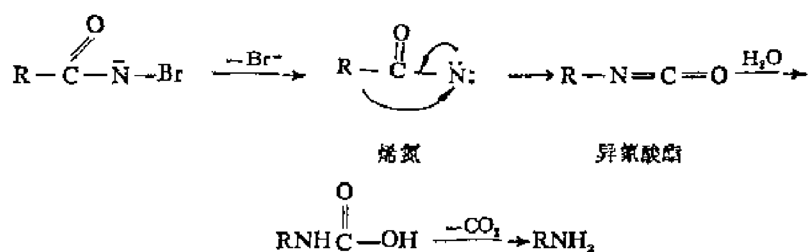
$$R-C(=O)-NH_2+OH^-\rightleftharpoons R-C(=O)-NH^-+H_2O$$



$$R-C(=O)-NH^-+Br_2\rightleftharpoons R-C(=O)-NHBr+Br^-$$



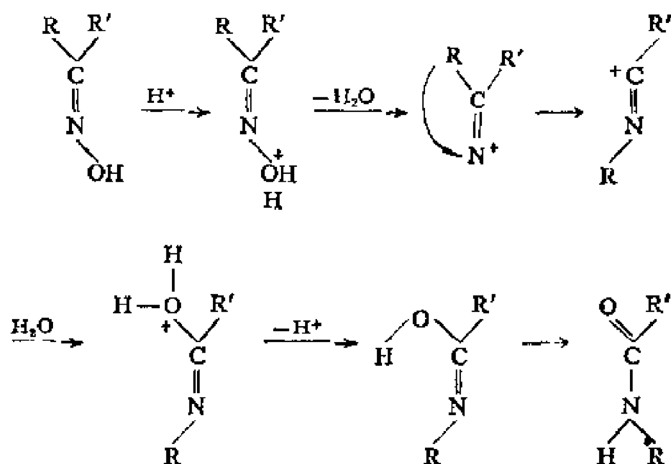
$$R-C(=O)-NHBr+OH^-\rightleftharpoons R-C(=O)-\bar{N}-Br+H_2O$$



用邻苯二甲酰亚胺进行Hofmann降阶是工业上制备染料中间体邻氨基苯甲酸较好的方法。由于邻氨基苯甲酸具有偶极离子的结构，因此，自碱溶液中酸化析出邻氨基苯甲酸时，要掌握好酸的加入量，使酸的加入量接近邻氨基苯甲酸的等电点。

4.19.2 **Beckmann重排**

脂肪和芳香酮都可以和羟胺作用生成肟。肟受酸性催化剂如硫酸或五氯化磷等作用，发生分子重排生成酰胺的反应，称为Beckmann重排。其机理如下：



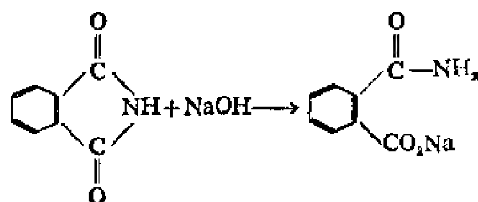
上面的反应式说明，当肟重排时，其结果是羟基和它处于反位的基团对调位置（即反式位移）。

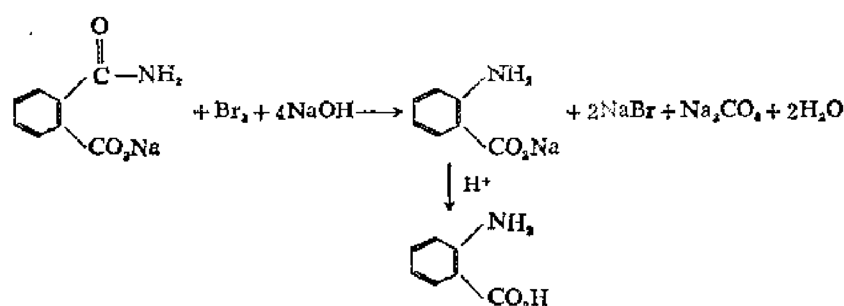
Beckmann重排不仅可以用来测定生成酮肟的酮的结构，而且在有机合成上也有一定的应用价值。例如环己酮肟发生Beckmann重排后可得到己内酰胺，己内酰胺开环聚合可得到聚己内酰胺树脂（尼龙-6），它是一种性能优良的高分子材料。

实验四十九　邻氨基苯甲酸

(anthranilic acid)

［反应式］





［试剂］

6g(0.04mol)邻苯二甲酰亚胺[1]，7.2g(2.3mL，0.045mol)溴[2]，氢氧化钠，浓盐酸，冰醋酸，饱和亚硫酸氢钠溶液

［步骤］

在125mL锥形瓶中，溶解7.5g氢氧化钠于30mL水中，置于冰盐浴中冷至0—5℃。一次加入2.3mL溴，摇荡锥形瓶，使溴全部作用制成次溴酸钠溶液，置于冰盐浴中冷却备用。在另一锥形瓶中配制5.5g氢氧化钠溶于20mL水的溶液，亦置于冰盐浴中冷却备用。在0℃以下，向制好的次溴酸钠溶液中慢慢加入6g粉状邻苯二甲酰亚胺，加毕后再迅速加入预先配制好并冷至0℃的氢氧化钠溶液，然后在室温下旋摇锥形瓶，在15—20min使逐渐升温到20—25℃(必要时加以冷却，尤其在18℃左右往往有温度的突变，须加以注意!)，在该温度保持10min，再使其在25—30℃反应0.5h，此时亚胺一般可以完全溶解。在整个反应过程中要不断摇荡，使反应物充分混合。然后在水浴上加热至70℃(约2min)，加入2mL饱和亚硫酸氢钠溶液，摇振后抽滤。将滤液转入到烧杯，置于冰浴中冷却。在搅拌下慢慢加入浓盐酸使溶液恰成中性（用试纸试验，约需15mL）[3]，然后再慢慢加入6—6.5mL冰醋酸[4]，使邻氨基苯甲酸完全析出。抽滤，用少量冷水洗涤。粗产物用热水重结晶，并加入少量活性炭脱色，干燥后可得白色片状晶体3—3.5g，熔点144—145℃。

纯粹邻氨基苯甲酸熔点为145℃。

本实验约需5—6h。

［注释］

（1）邻苯二甲酰亚胺可按下述方法制备：在100mL三口瓶中，加入10g邻苯二甲酸酐和10mL浓氨水，装上空气冷凝管及一支360℃的温度计。先在石棉网上加热，然后用小火直接加热，温度逐渐升高到300℃。间歇摇动烧瓶，用玻棒小心将升华进入冷凝管的固体物推入烧瓶。趁热将反应物倒入蒸发皿中，冷却后凝成的固体，在研钵中研成粉末。产量约8g，熔点232—234℃。

（2）见实验五注释（1）。溴最好在通风橱内用滴定管准确量取。

（3）邻氨基苯甲酸既能溶于碱，又能溶于酸，故过量的盐酸会使产物溶解。若加入了过量的盐酸需再用氢氧化钠溶液中和至中性。

（4）邻氨基苯甲酸的等电点为pI3—4，为使产物完全析出，故需加入适量的醋酸。

［思考题］

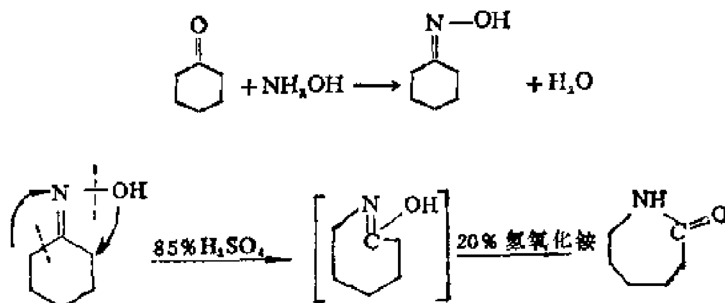
（1）本实验中，溴和氢氧化钠的量不足或有较大过量有什么不好？

（2）邻氨基苯甲酸的碱性溶液，加盐酸使之恰成中性后，为什么不再加盐酸而是加适量醋酸使邻氨基苯甲酸完全析出？

（复核：蒋继宗，沈凤嘉）

实验五十　ε-己内酰胺
(ε-caprolactam)

［反应式］



［试剂］

9.8g (10.5mL, 0.1mol) 环己酮，9.8g (0.14mol) 羟氨盐酸盐，14g 结晶醋酸钠，20%氢氧化铵溶液，浓硫酸

［步骤］

1．环己酮肟的制备

在250mL锥形瓶中，将9.8g羟氨盐酸盐及14g结晶醋酸钠溶于30mL水中，温热此溶液，使达到35—40℃。每次2mL分批加入10.5mL 环己酮，边加边摇荡，此时即有固体析出。加完后，用橡皮塞塞紧瓶口，激烈摇振2—3min，环己酮肟呈白色粉状结晶析出[1]。冷却后，抽滤并用少量水洗涤。抽干后在滤纸上进一步压干。干燥后环己酮肟为白色晶体，熔点89—90℃。

2．环己酮肟重排制备己内酰胺

在800mL烧杯中[2]，放置10g环己酮肟及20mL 85% 硫酸，旋动烧杯使二者很好混溶。在烧杯内放一支200℃温度计，用小火加热。当开始有气泡时（约120℃），立即移去火源，此时发生强烈的放热反应，温度很快自行上升（可达160℃），反应在几秒钟内即完成。稍冷后，将此溶液倒入250mL三颈瓶中，并在冰盐浴中冷却。三颈瓶上分别装置搅拌器、温度计及滴液漏斗。当溶液温度下降至0—5℃时，在不停搅拌下小心滴入20%氢氧化铵溶液[3]。控制溶液温度在20℃以下，以免己内酰胺在温度较高时发生水解，直至溶液恰对石蕊试纸呈碱性（通常需加约60mL 20%氨水，约1h加完）。

粗产物倒入分液漏斗，分出水层，油层转入25mL克氏瓶，用油泵进行减压蒸馏。收集127—133℃/0.93kPa(7mmHg)、137—140℃/1.6kPa(12mmHg)或140—144℃/1.86kPa(14mmHg) 的馏分[4]。馏出物在接受瓶中固化成无色结晶，熔点69—70℃，产量5—6g。己内酰胺易吸潮，应储于密闭容器中。

本实验约需8—10h。

［注释］

(1) 若此时环己酮肟呈白色小球状，则表示反应还未完全，须继续振摇。

(2) 由于重排反应进行得很激烈，故须用大烧杯以利于散热，使反应缓和。环己酮肟的纯度对反应有影响。

(3) 用氢氧化铵进行中和时，开始要加得很慢，因此时溶液较粘，发热很厉害，否则温度突然升高，

影响收率。

（4）己内酰胺也可用重结晶方法提纯：将粗产物转入分液漏斗，每次用10mL四氯化碳萃取3次，合并萃取液，用无水硫酸镁干燥后，滤入一干燥的锥形瓶。加入沸石后在水浴上蒸去大部分溶剂，到剩下8mL左右溶液为止。小心向溶液加入石油醚（30—60℃），到恰好出现混浊为止。将锥形瓶置于冰浴中冷却结晶，抽滤，用少量石油醚洗涤结晶。如加入石油醚的量超过原溶液4—5倍仍未出现混浊，说明开始所剩下的四氯化碳量太多。需加入沸石后重新蒸去大部分溶剂直到剩下很少量的四氯化碳时，重新加入石油醚进行结晶。己内酰胺的重结晶对大多数学生的重结晶技术无疑是一个考验。

[思考题]

（1）制备环己酮肟时，加入醋酸钠的目的是什么？

（2）反式甲基乙基酮肟（$CH_3-\underset{}{\overset{N-OH}{\overset{\|}{C}}}-C_2H_5$）经Beckmann重排得到什么产物？

（3）某肟发生Beckmann重排后得到一化合物 $C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_3$，试推测该肟的结构？

（4）今欲配制70mL20%氢氧化铵溶液，需用浓氨水和水各多少毫升？

（复核：王清廉，焦天权）

4.20 多步骤有机合成

以简单的原料合成复杂的分子是有机化学最重要的任务之一，也是有机化学最有活力的领域。由于几百万种有机化合物已成为商品的毕竟是极少数，因此，科学研究中离不开合成工作，新研究领域的探索更离不开合成。完成有机合成，除了制定合成路线及策略，娴熟的实验技巧和个人经验，也是必不可少的条件。因此，当学生掌握了一些最基本的操作技术和完成了一定数量的典型制备之后，练习从基本的原料开始，经过几步，合成一些较为复杂的分子，是培养学生有机合成基本功不可缺少的方面。

在多步骤有机合成中，由于各步反应的产率低于理论产率，反应步序一多，总产率必然受到累加的影响。即使是只需五步的合成，假设每步产率为80%，则其总产率仅为 $(0.8)^5\times100\%=32.8\%$。虽然几十步的合成是极少的，但是五步以上的合成在科学研究工作和工业实验室中是较为普遍的。鉴于多步骤反应对总产率的累加影响，人们一直在研究可获得高产率的反应，并改进实验技术以减少每一步的损失，这也是多步骤合成必须重视的问题。

本节介绍了三组多步骤合成的例子，它将提供把一个反应的产物用于随后步骤的经验。从简单易得的原料合成有用的药物或中间体，目的在于引起学生的兴趣，并强调了实践中严谨的科学态度和良好的实验技能的重要性。

在多步骤有机合成中，有的中间体必须分离提纯，有的也可以不经提纯，直接用于下一步合成，这要根据对每步反应的深入理解和实际需要，恰当地做出选择。

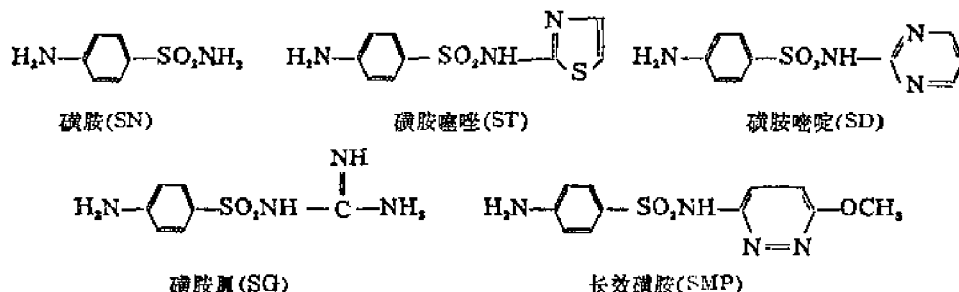
〔系列一〕 磺胺药物

磺胺药物是含磺胺基团合成抗菌药物的总称，能抑制多种细菌和少数病毒的生长和繁殖，用于防治多种病菌感染。磺胺药曾在保障人类生命健康方面发挥过重要作用，在抗菌素问世后，虽然失去了先前作为普遍使用的抗菌剂的重要性，但在某些治疗中仍然应用。磺胺药的一

般结构为：



由于磺胺基上氮原子的取代基不同而形成不同的磺胺药物。虽然合成的磺胺衍生物多达一千种以上，但真正显示抗菌性的只有为数不多的十多种。本实验将要合成的磺胺药是最简单的磺胺。

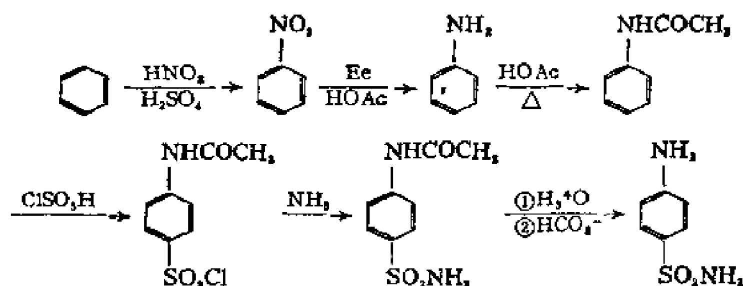


磺胺(SN)　　磺胺噻唑(ST)　　磺胺嘧啶(SD)

磺胺胍(SG)　　长效磺胺(SMP)

磺胺的制备从苯和简单的脂肪族化合物开始，其中包括许多中间体，这些中间体有的需要分离提纯出来，有的不需要精制就可直接用于下一步合成。

合成路线：



实验五十一　乙酰苯胺
(acetanitide)

芳胺的酰化在有机合成中有着重要的作用。作为一种保护措施，一级和二级芳胺在合成中通常被转化为它们的乙酰基衍生物，以降低芳胺对氧化降阶的敏感性，使其不被反应试剂破坏；同时，氨基经酰化后，降低了氨基在亲电取代反应（特别是卤化）中的活化能力，使其由很强的第Ⅰ类定位基变为中等强度的第Ⅰ类定位基，使反应由多元取代变为有用的一元取代，由于乙酰基的空间效应，往往选择性地生成对位取代产物。在某些情况下，酰化可以避免氨基与其它功能基或试剂（如 RCOCl，$-SO_2Cl$，HNO_2等）之间发生不必要的反应。在合成的最后步骤，氨基很容易通过酰胺在酸碱催化下水解被重新产生。

芳胺可用酰氯、酸酐或与冰醋酸加热来进行酰化，使用冰醋酸试剂易得，价格便宜，但需要较长的反应时间，适合于规模较大的制备。酸酐一般来说是比酰氯更好的酰化试剂。用游离胺与纯乙酸酐进行酰化时，常伴有二乙酰胺[$ArN(COCH_3)_2$]副产物的生成。但如果在醋酸-醋酸钠的缓冲溶液中进行酰化，由于酸酐的水解速度比酰化速度慢得多，可以得到高纯度的产物。但这一方法不适合于硝基苯胺和其它碱性很弱的芳胺的酰化。

实验方法(一)：用冰醋酸为酰化试剂

[反应式]



$$C_6H_5NH_2 + CH_3CO_2H \overset{\triangle}{\rightleftharpoons} C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

[试剂]

10.2g (10mL, 0.11mol) 苯胺 (自制), 15.7g (15mL, 0.26mol) 冰醋酸, 锌粉

[步骤]

在50mL圆底烧瓶中，加入10mL苯胺[1]、15mL 冰醋酸及少许锌粉 (约 0.1g)[2]，装上一短的刺形分馏柱[3]，其上端装一温度计，支管通过支管接引管与接受瓶相连，接受瓶外部用冷水浴冷却。

将圆底烧瓶在石棉网上用小火加热，使反应物保持微沸约15min。然后逐渐升高温度，当温度计读数达到100℃左右时，支管即有液体流出。维持温度在100—110℃之间反应约1.5h，生成的水及大部分醋酸已被蒸出[4]，此时温度计读数下降，表示反应已经完成。在搅拌下趁热将反应物倒入200mL冰水中[5]，冷却后抽滤析出的固体，用冷水洗涤。粗产物用水重结晶，产量9—10g，熔点113—114℃。

纯粹乙酰苯胺的熔点为114.3℃

本实验约需4h。

[注释]

(1) 久置的苯胺色深有杂质，会影响乙酰苯胺的质量，故最好用新蒸的苯胺。

(2) 加入锌粉的目的，是防止苯胺在反应过程中被氧化，生成有色的杂质。

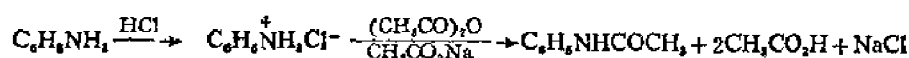
(3) 因属小量制备，最好用微量分馏管代替刺形分馏柱。分馏管支管用一段橡皮管与一玻璃弯管相连玻管下端伸入试管中，试管外部用冷水浴冷却。

(4) 收集醋酸及水的总体积约为4.5mL。

(5) 反应物冷却后，固体产物立即析出，沾在瓶壁不易理处。故须趁热在搅动下倒入冷水中，以除去过量的醋酸及未作用的苯胺 (它可成为苯胺醋酸盐而溶于水)。

实验方法(二)：用醋酸酐为酰化试剂

[反应式]



$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5\overset{+}{N}H_3Cl^- \xrightarrow[CH_3CO_2Na]{(CH_3CO)_2O} C_6H_5NHCOCH_3 + 2CH_3CO_2H + NaCl$$

[试剂]

5.6g (5.5mL, 0.06mol) 苯胺, 7.5g (7.3mL, 0.073mol) 醋酸酐, 9g (0.065mol) 结晶醋酸钠 ($CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$), 5mL浓盐酸

[步骤]

在500mL烧杯中，溶解5mL浓盐酸于120mL水中，在搅拌下加入5.5g苯胺，待苯胺溶解后[1]，再加入少量活性炭 (约1g)，将溶液煮沸5min，趁热滤去活性炭及其它不溶性杂质。将滤液转移到500mL锥形瓶中，冷却至50℃，加入7.3mL醋酸酐，摇振使其溶解后，立即加入事先配制好的9g结晶醋酸钠溶于20mL水的溶液，充分摇振混合。然后将混合物置于冰浴中冷

却，使其析出结晶。减压过滤，用少量冷水洗涤，干燥后称重，产量约5—6g，熔点113—114℃。用此法制备的乙酰苯胺已足够纯净，可直接用于下一步合成。如需进一步提纯，可用水进行重结晶。

本实验约需2—3h。

[注释]

(1) 学生自制的苯胺中有少量硝基苯，用盐酸使苯胺成盐后，此时苯胺溶解，可用分液漏斗分出硝基苯油珠。

[思考题]

(1) 实验方法（一）中，反应时为什么要控制分馏柱上端的温度在100—110℃之间？温度过高有什么不好？

(2) 实验方法（一）中，根据理论计算，反应完成时应产生几毫升水？为什么实际收集的液体远多于理论量？

(3) 用醋酸直接酰化和用醋酸酐进行酰化各有什么优缺点？除此之外，还有哪些乙酰化试剂？

(4) 实验方法（二）中，用醋酸酐进行乙酰化时，加入盐酸和醋酸钠的目的是什么？

（复核：王清廉，蒋继宗）

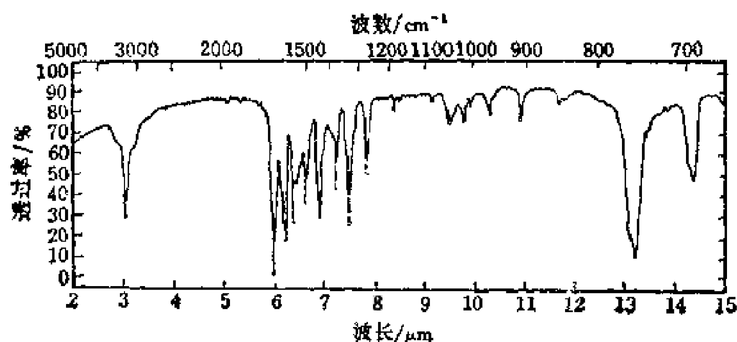


图 4.52 乙酰苯胺的红外光谱图

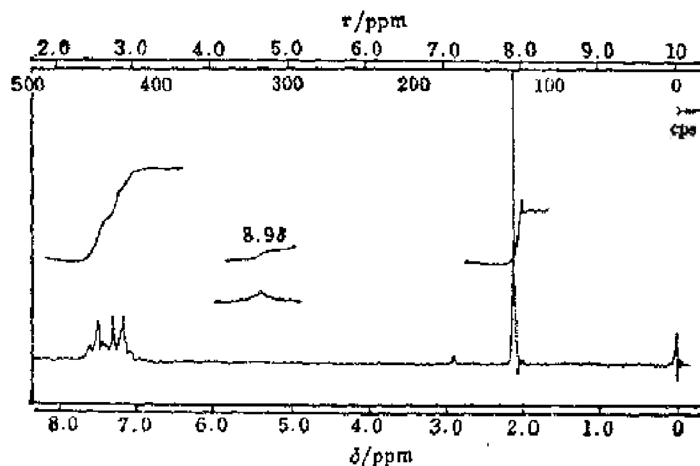
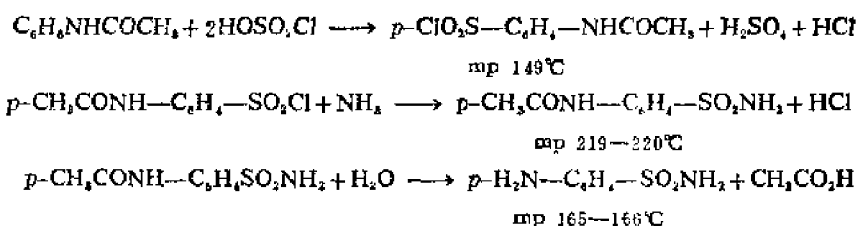


图 4.53 乙酰苯胺的核磁共振谱图

实验五十二　对氨基苯磺酰胺
(sulfanilamide)

[反应式]



$$C_6H_5NHCOCH_3 + 2HOSO_2Cl \longrightarrow p\text{-}ClO_2S{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3 + H_2SO_4 + HCl$$

mp 149℃

$$p\text{-}CH_3CONH{-}C_6H_4{-}SO_2Cl + NH_3 \longrightarrow p\text{-}CH_3CONH{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + HCl$$

mp 219—220℃

$$p\text{-}CH_3CONH{-}C_6H_4SO_2NH_2 + H_2O \longrightarrow p\text{-}H_2N{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + CH_3CO_2H$$

mp 165—166℃

[试剂]

5g (0.037mol) 乙酰苯胺 (自制)，22.5g (12.5mL，0.19mol) 氯磺酸[1] (d=1.77)，35mL浓氨水 (28%，d =0.9)，浓盐酸，碳酸钠

[步骤]

1．对乙酰氨基苯磺酰氯

在100mL干燥的锥形瓶中，加入5 g干燥的乙酰苯胺，在石棉网上用小火加热熔化[2]。瓶壁上若有少量水气凝结，应用干净的滤纸吸去。冷却使熔化物凝结成块。将锥形瓶置于冰浴中冷却后，迅速倒入12.5mL氯磺酸，立即塞上带有氯化氢导气管的塞子 (见图4.54)。反应很快发生，若反应过于剧烈，可用冰水浴冷却。待反应缓和后，旋摇锥形瓶使固体全溶，然后再在温水浴中加热10min使反应完全[3]。将反应瓶在冰水浴中充分冷却后，于通风橱中在充分搅拌下，将反应液慢慢倒入盛有75 g碎冰的烧杯中[4]，用少量冷水洗涤反应瓶，洗涤液倒入烧杯中。搅拌数分钟，并尽量将大块固体粉碎[5]，使成颗粒小而均匀的白色固体。抽滤收集，用少量冷水洗涤，压干，立即进行下一步反应[6]。

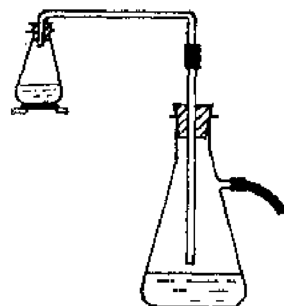


图 4.54　制备对乙酰氨基苯磺酰氯装置

2．对乙酰氨基苯磺酰胺

将上述粗产物移入烧杯中，在不断搅拌下慢慢加入17.5mL浓氨水 (在通风橱内)，立即发生放热反应并产生白色糊状物。加完后，继续搅拌15min，使反应完全。然后加入10mL水在石棉网上用小火加热10min，并不断搅拌，以除去多余的氨，得到的混合物可直接用于下一步合成[7]。

3．对氨基苯磺酰胺 (磺胺)

将上述反应物放入圆底烧瓶中，加入3.5mL浓盐酸，在石棉网上用小火加热回流0.5h。冷却后，应得一几乎澄清的溶液，若有固体析出[8]，应继续加热，使反应完全。如溶液呈黄色，并有极少量固体存在时，需加入少量活性炭煮沸10min，过滤。将滤液转入大烧杯中，在搅拌下小心加入粉状碳酸钠[9]至恰呈碱性 (约4 g)。在冰水浴中冷却，抽滤收集固体，用少量

冰水洗涤，压干。粗产物用水重结晶（每克产物约需12mL水），产量3—4 g，熔点161—162℃。

纯粹对氨基苯磺酰胺为白色针状结晶，熔点163—164℃。

本实验约需6—8 h。

［注释］

（1）氯磺酸对皮肤和衣服有强烈的腐蚀性，暴露在空气中会冒出大量氯化氢气体，遇水会发生猛烈的放热反应，甚至爆炸，故取用时须加小心。反应中所用仪器及药品皆需十分干燥，含有氯磺酸的废液不可倒入水槽，而应倒入废物缸中。工业氯磺酸常呈棕黑色，使用前宜用磨口仪器蒸馏纯化，收集148—150℃的馏分。

（2）氯磺酸与乙酰苯胺的反应相当激烈，将乙酰苯胺凝结成块状，可使反应缓和进行，当反应过于剧烈时，应适当冷却。

（3）在氯磺化过程中，将有大量氯化氢气体放出。为避免污染室内空气，装置应严密，导气管的末端要与接受器内的水面接近，但不能插入水中，否则可能倒吸而引起严重事故！

（4）加入速度必须缓慢，并须充分搅拌，以免局部过热而使对乙酰氨基苯磺酰氯水解。这是实验成功的关键。

（5）尽量洗去固体所夹杂和吸附的盐酸，否则产物在酸性介质中放置过久，会很快水解，因此在洗涤后，应尽量压干，且在1—2 h 内将它转变为磺胺类化合物。

（6）粗制的对氨基苯磺酰氯久置容易分解，甚至干燥后也不可避免。若要得到纯品，可将粗产物溶于温热的氯仿中，然后迅速转移到事先温热的分液漏斗中，分出氯仿层，在冰水浴中冷却后即可析出结晶。纯粹对氨基苯磺酰氯的熔点为149℃。

（7）为了节省时间，这一步的粗产物可不必分出。若要得到产品，可在冰水浴中冷却，抽滤，用冰水洗涤，干燥即得。粗品用水重结晶，纯品熔点为219—220℃。

（8）对乙酰氨基苯磺酰胺在稀酸中水解成磺胺，后者又与过量的盐酸形成水溶性的盐酸盐，所以水解完成后，反应液冷却时应无晶体析出。由于水解前溶液中氨的含量不同，加3.5mL 盐酸有时不够，因此，在回流至固体全部消失前，应测一下溶液的酸碱性，若酸性不够，应补加盐酸继续回流一段时间。

（9）用碳酸钠中和滤液中的盐酸时，有二氧化碳伴生，故应控制加入速度并不断搅拌使其逸出。

磺胺是一两性化合物，在过量的碱溶液中也易变成盐类而溶解。故中和操作必须仔细进行，以免降低产量。

［思考题］

（1）为什么在氯磺化反应完成以后处理反应混合物时，必须移到通风橱中，且在充分搅拌下缓缓倒入碎冰中？若在未倒完前冰就化完了，是否应补加冰块？为什么？

（2）为什么苯胺要乙酰化后再氯磺化？直接氯磺化行吗？

（3）如何理解对氨基苯磺酰胺是两性物质？试用反应式表示磺胺与稀酸和稀碱的作用。

（复核：王清康，蒋继宗）

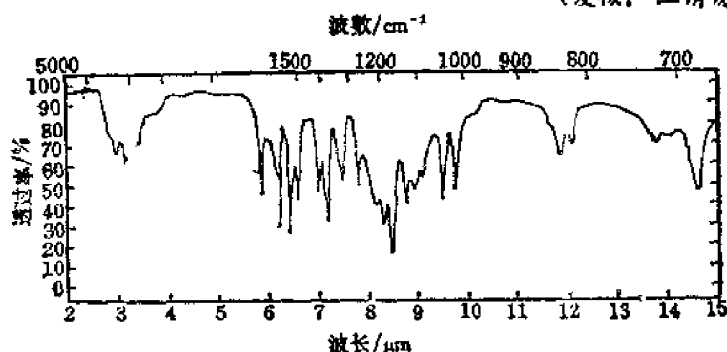


图 4.55 对乙酰氨基苯磺酰氯的红外光谱图

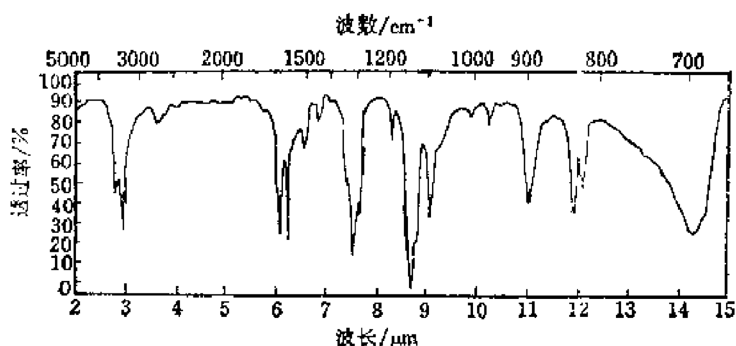


图 4.56 磺胺的红外光谱图

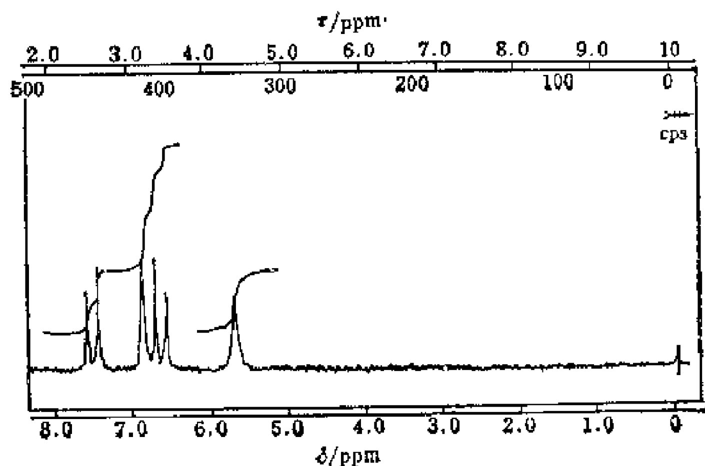


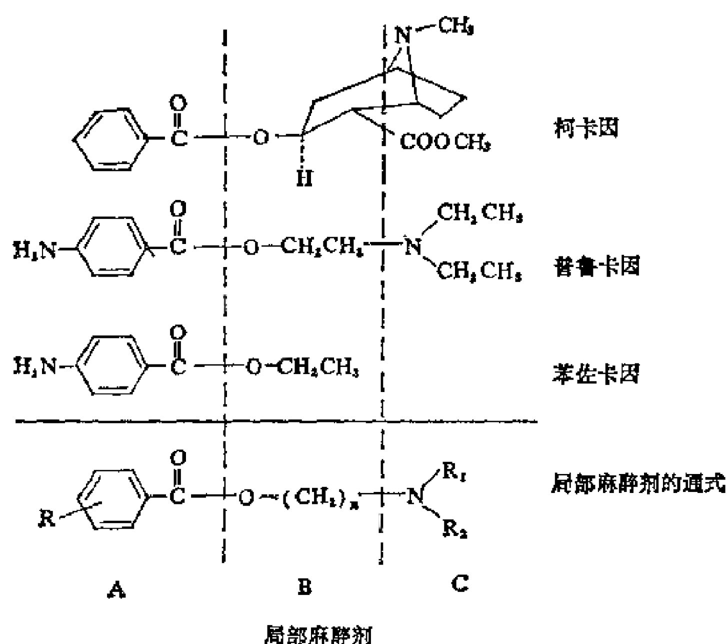
图 4.57 磺胺的核磁共振谱图

〔系列二〕 局部麻醉剂

外科手术所必需的麻醉剂或称止痛剂，是一类已被研究得较透彻的药物。化学家在这方面充分显示了他们的才能，他们对天然药物古柯碱研究的结果最终以更理想的合成品来代替它们，这种合成品作用更强，且无副作用和危险性。

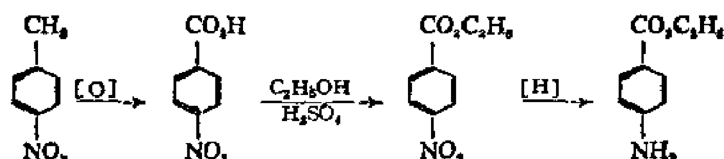
最早的局部麻醉药是从南美洲生长的古柯植物中提取的古柯生物碱或称柯卡因，但具有容易成瘾和毒性大等缺点，在搞清了古柯碱的结构和药理作用之后，人们已合成和试验了数百种局部麻醉剂，苯佐卡因和普鲁卡因仅是其中的两种。已经发现的有活性的这类药物均有如下共同的结构特征：分子的一端是芳环，另一端则是仲胺或叔胺，两个结构单元之间相隔1—4个原子连结的中间链。苯环部分通常为芳香酸酯，它与麻醉剂在人体内的解毒有着密切的关系；氨基还有助于使此类化合物形成溶于水的盐酸盐以制成注射液。

芳香族残基　　中间链　　胺基

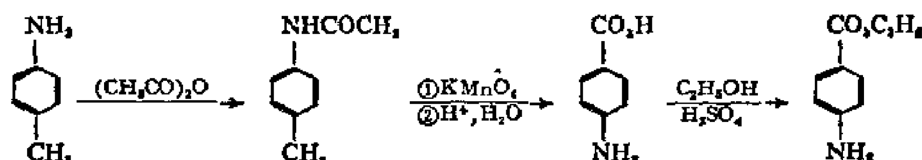


局部麻醉剂

本实验阐述了局部麻醉剂苯佐卡因的制备，它是一种白色的晶体粉末，制成散剂或软膏用于疮面溃疡的止痛。苯佐卡因通常由对硝基甲苯首先被氧化成对硝基苯甲酸，再经乙酯化后还原而得。



这是一条比较经济合理的路线。本实验采用对甲苯胺为原料，经酰化、氧化、水解、酯化一系列反应合成苯佐卡因。



此路线虽然比以对硝基甲苯为原料长一些，但原料易得，操作方便，适合于实验室小量制备。

实验五十三　对氨基苯甲酸
(*p*-aminobenzoic acid)

对氨基苯甲酸是一种与维生素B有关的化合物（又称PABA），它是维生素B_{10}(叶酸）的组成部分。细菌把PABA作为组分之一合成叶酸，磺胺药则具有抑制这种合成的作用。

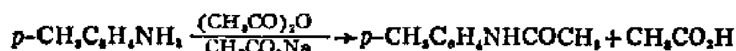
对氨基苯甲酸的合成涉及三个反应。第一个反应是将对甲苯胺用乙酸酐处理转变为相应的

酰胺，这是一个制备酰胺的标准方法，其目的是在第二步高锰酸钾氧化反应中保护氨基，避免氨基被氧化，形成的酰胺在所用氧化条件下是稳定的。

第二步是对甲基乙酰苯胺中的甲基被高锰酸钾氧化为相应的羧基。氧化过程中，紫色的高锰酸盐被还原成棕色的二氧化锰沉淀。鉴于溶液中有氢氧根离子生成，故要加入少量的硫酸镁作缓冲剂，使溶液碱性变得不致太强而使酰氨基发生水解。反应产物是羧酸盐，经酸化后可使生成的羧酸从溶液中析出。

最后一步是酰胺的水解，除去起保护作用的乙酰基，此反应在稀酸溶液中很容易进行。

［反应式］



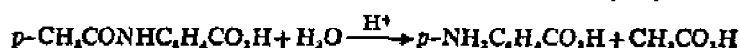
$$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[CH_3CO_2Na]{(CH_3CO)_2O} p\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3 + CH_3CO_2H$$



$$p\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3 + 2KMnO_4 \longrightarrow p\text{-}CH_3CONHC_6H_4CO_2K + 2MnO_2 + H_2O + +KOH$$



$$p\text{-}CH_3CONHC_6H_4CO_2K + H^+ \longrightarrow p\text{-}CH_3CONHC_6H_4CO_2H$$



$$p\text{-}CH_3CONHC_6H_4CO_2H + H_2O \xrightarrow{H^+} p\text{-}NH_2C_6H_4CO_2H + CH_3CO_2H$$

［试剂］

7.5g(0.07mol)对甲苯胺，8.7g(8mL，0.085mol)醋酸酐，12g结晶醋酸钠($CH_3CO_2Na\cdot3H_2O$)，20.5g(0.13mol)高锰酸钾，20g(0.08mol)硫酸镁晶体($MgSO_4\cdot7H_2O$)，乙醇，盐酸，硫酸，氨水

［步骤］

1．对甲基乙酰苯胺

在500mL烧杯中，加入7.5g对甲苯胺，175mL水和7.5mL浓盐酸，必要时在水浴上温热搅拌促使溶解。若溶液颜色较深，可加适量的活性炭脱色后过滤。同时配制12g三水合醋酸钠溶于20mL水的溶液，必要时温热至所有的固体溶解。

将脱色后的盐酸对甲苯胺溶液加热至50℃，加入8mL醋酸酐，并立即加入预先配制好的醋酸钠溶液，充分搅拌后将混合物置于冰浴中冷却，此时应析出对甲基乙酰苯胺的白色固体。抽滤，用少量冷水洗涤，干燥后称重，产量约7.5g。纯粹对甲基乙酰苯胺的熔点为154℃。

2．对乙酰氨基苯甲酸

在600mL烧杯中，加入上述制得的对甲基乙酰苯胺(约7.5g)、20g七水合结晶硫酸镁和350mL水，将混合物在水浴上加热到约85℃。同时制备20.5g高锰酸钾溶于70mL沸水的溶液。

在充分搅拌下，将热的高锰酸钾溶液在30min内分批加到对甲基乙酰苯胺的混合物中，以免氧化剂局部浓度过高破坏产物。加完后，继续在85℃搅拌15min。混合物变成深棕色，趁热用两层滤纸抽滤除去二氧化锰沉淀，并用少量热水洗涤二氧化锰。若滤液呈紫色，可加入2—3mL乙醇煮沸直至紫色消失，将滤液再用折叠滤纸过滤一次。

冷却无色滤液，加20%硫酸酸化至溶液呈酸性，此时应生成白色固体，抽滤，压干，干燥后对乙酰氨基苯甲酸产量约5—6g。纯化合物的熔点为250—252℃。湿产品可直接进行下一步合成。

3．对氨基苯甲酸

称量上步得到的对乙酰氨基苯甲酸，将每克湿产物用5mL18%的盐酸进行水解。将反应物置于250mL圆底烧瓶中，在石棉网上用小火缓缓回流30min。待反应物冷却后，加入30mL冷

水，然后用10%氨水中和，使反应混合物对石蕊试纸恰成碱性，切勿使氨水过量。每 30mL 最终溶液加1mL冰醋酸，充分摇振后置于冰浴中骤冷以引发结晶，必要时用玻棒摩擦瓶壁或放入晶种引发结晶。抽滤收集产物，干燥后以对甲苯胺为标准计算累计产率，测定产物的熔点。纯对氨基苯甲酸的熔点为186—187℃。实验得到的熔点略低一些[1]。

本实验约需6—8 h。

[注释]

（1）对氨基苯甲酸不必重结晶，对产物重结晶的各种尝试均未获得满意的结果，产物可直接用于合成苯佐卡因。

[思考题]

（1）对甲苯胺用醋酐酰化反应中加入醋酸钠的目的何在？

（2）对甲乙酰苯胺用高锰酸钾氧化时，为何要加入硫酸镁结晶？

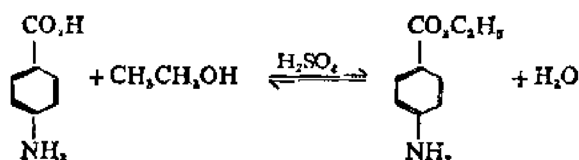
（3）在氧化步骤中，若滤液有色，需加入少量乙醇煮沸，发生了什么反应？

（4）在最后水解步骤中，用氢氧化钠溶液代替氨水中和，可以吗？中和后加入醋酸的目的何在？

（复核：高坤，王清廉）

实验五十四　对氨基苯甲酸乙酯 (ethyl-*p*-aminobenzoate)

[反应式]



[试剂]

2g(0.0145mol)对氨基苯甲酸，25mL95%乙醇，2mL浓硫酸，10%碳酸钠溶液，乙醚，无水硫酸镁

[步骤]

在100mL圆底烧瓶中，加入2g对氨基苯甲酸和25mL95%乙醇，旋摇烧瓶使大部分固体溶解。将烧瓶置于冰浴中冷却，加入2mL浓硫酸，立即产生大量沉淀（在接下来的回流中沉淀将逐渐溶解），将反应混合物在水浴上回流1 h，并时加摇荡。

将反应混合物转入烧杯中，冷却后分批加入10%碳酸钠溶液中和（约需12mL），可观察到有气体逸出，并产生泡沫（发生了什么反应？），直至加入碳酸钠溶液后无明显气体释放。反应混合物接近中性时，检查溶液pH值，再加入少量碳酸钠溶液至pH为 9 左右。在中和过程产生少量固体沉淀（生成了什么物质？）。将溶液倾滗到分液漏斗中，并用少量乙醚洗涤固体后并入分液漏斗。向分液漏斗中加入40mL乙醚，摇振后分出醚层。经无水硫酸镁干燥后，在水浴上蒸去乙醚和大部分乙醇，至残余油状物约2mL为止。残余液用乙醇-水重结晶，产量约1 g，熔点90℃。

纯粹对氨基苯甲酸乙酯的熔点为91—92℃。

本实验约需4—6 h。

[思考题]

（1）本实验中加入浓硫酸后，产生的沉淀是什么物质？试解释之。

（2）酯化反应结束后，为什么要用碳酸钠溶液而不用氢氧化钠溶液进行中和？为什么不中和至pH为7而要使溶液pH为9左右？

（3）如何由对氨基苯甲酸为原料合成局部麻醉剂普鲁卡因(procaine)？

（复核：高坤，王清廉）

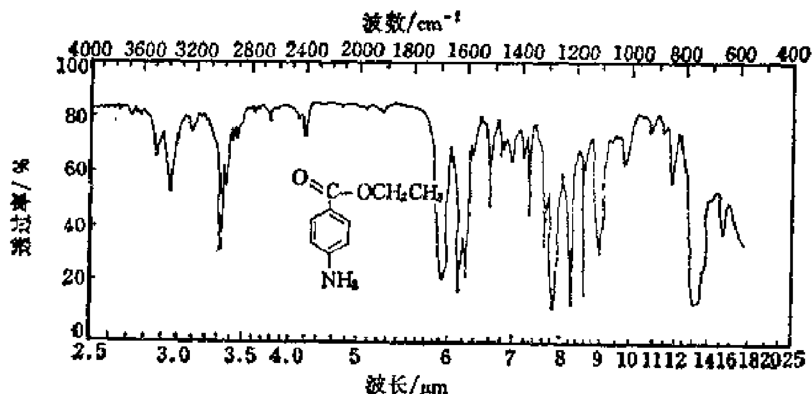


图 4.58 对氨基苯甲酸乙酯的红外光谱图

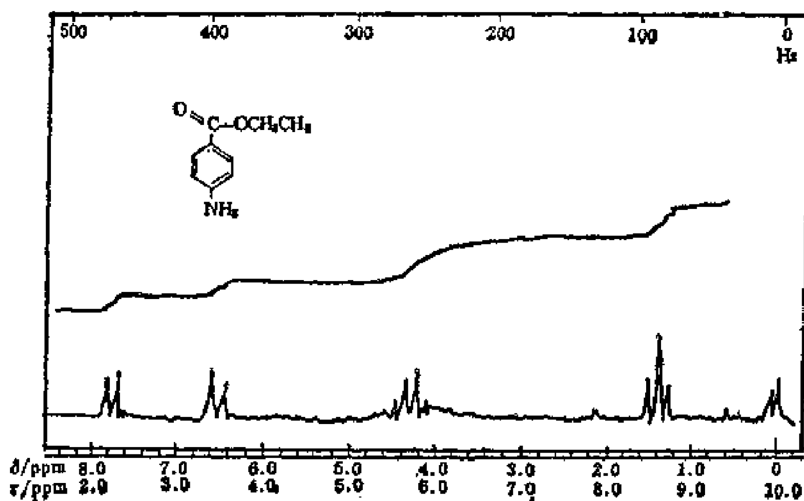
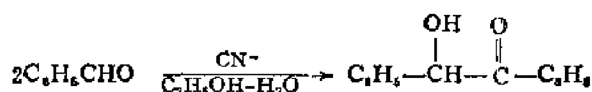


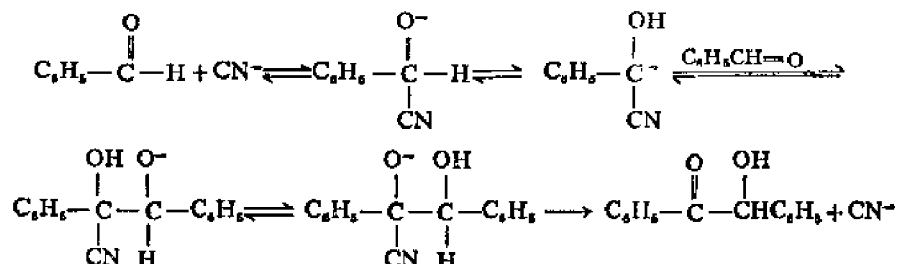
图 4.59 对氨基苯甲酸的核磁共振谱图

[系列三] 安息香缩合及安息香的转化

芳香醛在氰化钠（钾）作用下，分子间发生缩合生成二苯羟乙酮或称安息香的反应，称为安息香缩合。最典型的例子是苯甲醛的缩合反应。

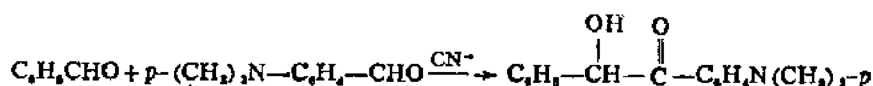


这是一个碳负离子对羰基的亲核加成反应，氰化钠（钾）是反应的催化剂，其机理如下：



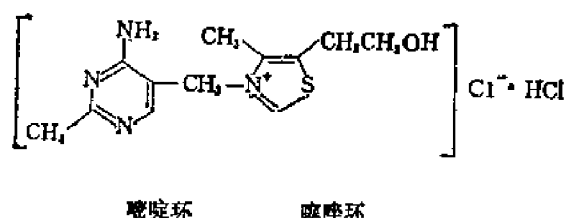
其它取代芳醛如对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛和呋喃甲醛等也可发生类似的缩合，生成相应的对称性二芳基羟乙酮。

从反应机理可知，当苯环上带有强的供电子基如对二甲氨基苯甲醛或强的吸电子基如对硝基苯甲醛等，均很难发生安息香缩合反应。因为供电子基降低了羰基的正电性不利于亲核加成；而吸电子基则降低了碳负离子的亲核性同样不利于与羰基发生亲核加成。但分别带有供电子基和吸电子基两种不同的芳醛之间则可以顺利地发生混合的安息香缩合，并得到一种主要产物，即羟基连在含有活泼羰基芳香醛一端。例如：



除氰离子外，噻唑生成的季铵盐也可对安息香缩合起催化作用。如用有生物活性的维生素B_1的盐酸盐代替氰化物催化安息香缩合反应，反应条件温和、无毒且产率高。

维生素B_1又称硫胺素或噻胺(Thiamine)，它是一种辅酶，作为生物化学反应的催化剂，在生命过程中起着重要作用。其结构如下：

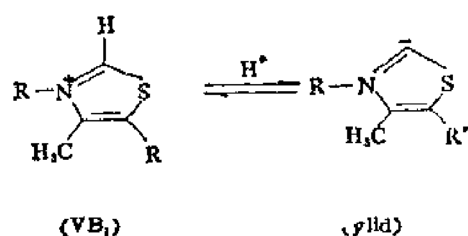


嘧啶环　　　噻唑环

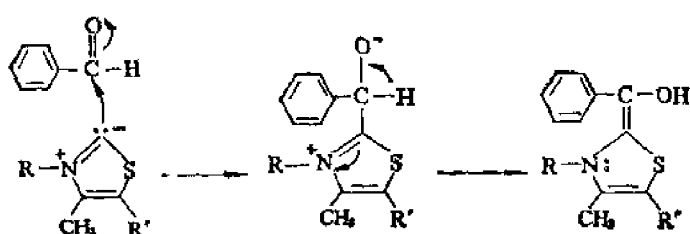
绝大多数生化过程都是在特殊条件下进行的化学反应，酶的参与可以使反应更巧妙、更有效及在更温和的条件下进行。硫铵素在生化过程中主要对α-酮酸脱羧和形成偶姻（α-羟基酮）等三种酶促反应发挥辅酶的作用。从化学角度来看，硫胺素分子中最主要的部分是噻唑环。噻唑环C_2上的质子由于受氮和硫原子的影响，具有明显的酸性，在碱的作用下，质子容易被除去，产生的负碳作为反应中心，形成苯偶姻。其机理如下：（为简便起见，以下反应只写噻唑环的变化，其余部分相应用R和R′代表。）

（1）在碱的作用下，产生的碳负离子和邻位带正电荷的氮原子形成稳定的两性离子——

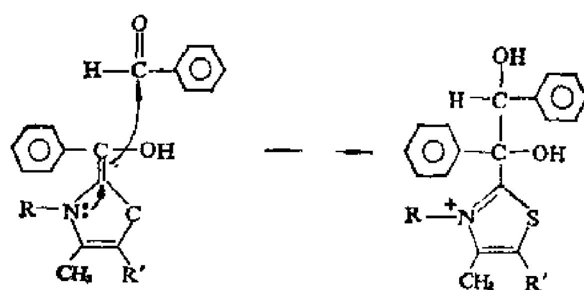
内鎓盐或称叶立得(ylid)。



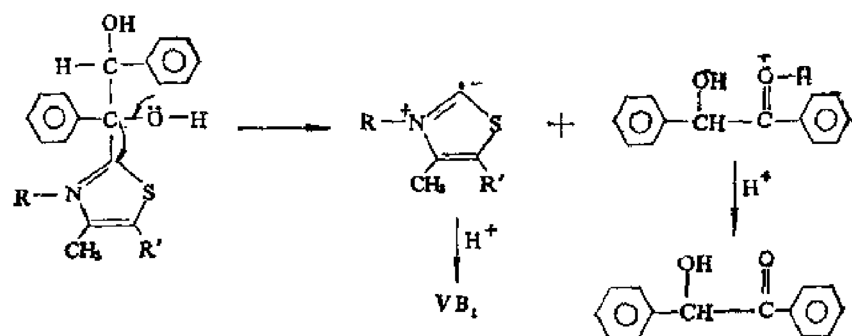
（2）噻唑环上碳负离子与苯甲醛的羰基发生亲核加成，形成烯醇加合物，环上带正电荷的氮原子起了调节电荷的作用。



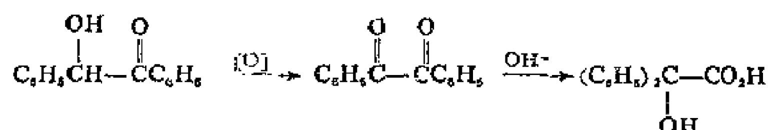
（3）烯醇加合物再与苯甲醛作用形成一个新的辅酶加合物。



（4）辅酶加合物离解成安息香，辅酶复原。

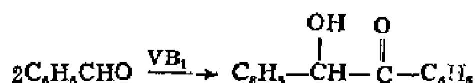


二苯羟乙酮（安息香）在有机合成中常常被用作中间体。它既可以被氧化成α-二酮，又可以在各种条件下被还原生成二醇、烯、酮等各种类型的产物。作为双官能团化合物可以发生许多反应。本节将在制备苯偶姻的基础上，进一步利用铜盐或硝酸将苯偶姻氧化为二苯基乙二酮，后者用浓碱处理，发生重排反应，生成二苯羟乙酸。



实验五十五　安息香的辅酶合成
(coenzyme synthesis of benzoin)

［反应式］



［试剂］

10.4g(10mL，0.1mol) 苯甲醛(新蒸)[1]，1.8g维生素B_1(盐酸硫胺素)，95%乙醇，10%氢氧化钠溶液

［步骤］

在100mL圆底烧瓶中，加入1.8g维生素B_1[2]、5mL蒸馏水和15mL乙醇，将烧瓶置于冰浴中冷却。同时取5mL10%氢氧化钠溶液于一支试管中也置于冰浴中冷却[3]。然后在冰浴冷却下，将氢氧化钠溶液在10min内滴加至硫胺素溶液中，并不断摇荡，调节溶液pH为9—10，此时溶液呈黄色。去掉冰水浴，加入10mL新蒸的苯甲醛，装上回流冷凝管，加几粒沸石，将混合物置于水浴上温热1.5h。水浴温度保持在60—75℃，切勿将混合物加热至剧烈沸腾，此时反应混合物呈桔黄或桔红色均相溶液。将反应混合物冷至室温，析出浅黄色结晶。将烧瓶置于冰浴中冷却使结晶完全。若产物呈油状物析出，应重新加热使成均相，再慢慢冷却重新结晶。必要时可用玻棒摩擦瓶壁或投入晶种。抽滤，用50mL冷水分两次洗涤结晶。粗产物用95%乙醇重结晶[4]。若产物呈黄色，可加入少量活性炭脱色。纯安息香为白色针状结晶，产量约5g，熔点134—136℃。

纯粹安息香的熔点为137℃。

本实验约需4h。

［注释］

（1）苯甲醛中不能含有苯甲酸，用前最好经5%碳酸氢钠溶液洗涤，而后减压蒸馏，并避光保存。

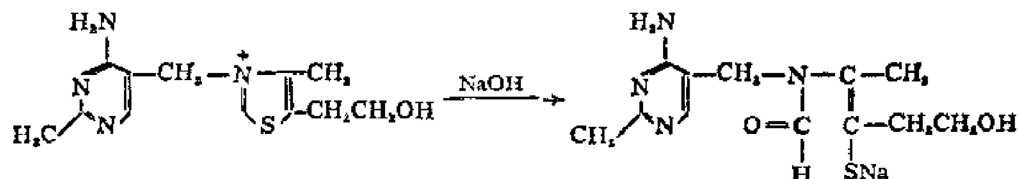
（2）本实验也可用氰化钠(钾)代替VB_1作催化剂进行合成。操作步骤如下：

在100mL圆底烧瓶中溶解1g(0.02mol)氰化钠于10mL水中，加入20mL95%乙醇、10mL(10.3g，0.1mol)新蒸的苯甲醛和几粒沸石，装上回流冷凝管，在水浴上回流0.5h。

冷却促使结晶，必要时可用玻棒摩擦瓶壁或投入晶种，并将烧瓶置于冰浴中使结晶完全。抽滤，每次用15mL冷乙醇洗涤结晶两次，接着用少量水洗涤几次，压干，在空气中干燥。粗产物约7—8g，进一步纯化可用95%乙醇重结晶。

注意！氰化钠（钾）为剧毒药品，使用时必须极为小心，并在指导教师在场的情况下使用。用后必须用肥皂反复洗手。如手有伤口时不能操作氰化钠，不能酸化含氰化钠的溶液。含氰化钠的滤液应倒入水槽并加以冲洗，所用仪器应用水彻底清洗。

（3）VB_1在酸性条件下是稳定的，但易吸水，在水溶液中易被氧化失效，光及铜、铁、锰等金属离子均可加速氧化，在氢氧化钠溶液中噻唑环易开环失效。因此，反应前VB_1溶液及氢氧化钠溶液必须用冰水冷透。



（4）安息香在沸腾的95％乙醇中的溶解度为每100mL12—14g。

[思考题]

为什么加入苯甲醛后，反应混合物的pH要保持9—10？溶液pH过低有什么不好？

（复核：蒋锡宗，曹小平）

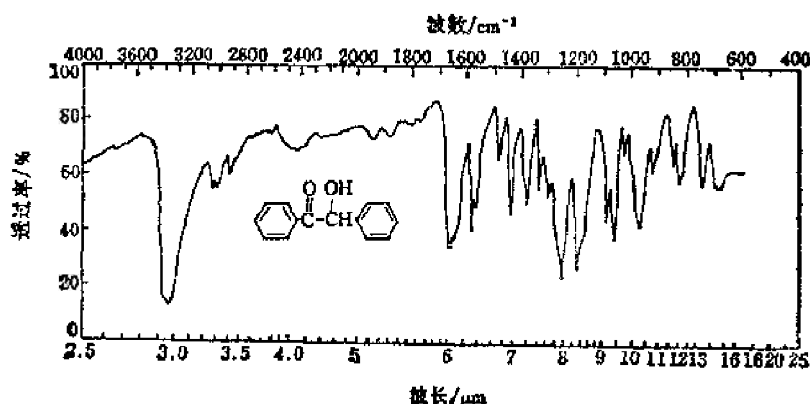


图 4.60 安息香的红外光谱图

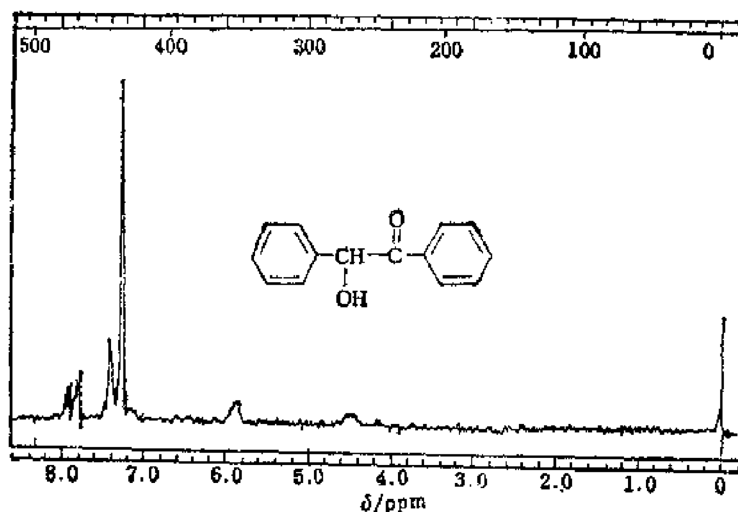


图 4.61 安息香的核磁共振谱图

实验五十六　二苯乙二酮
(binzil)

安息香可以被温和的氧化剂醋酸铜氧化生成α-二酮，铜盐本身被还原成亚铜态。本实验经改进后使用催化量的醋酸铜，反应中产生的亚铜盐可不断被硝酸铵重新氧化生成铜盐，硝酸本身被还原为亚硝酸铵，后者在反应条件下分解为氮气和水。改进后的方法在不延长反应时间的情况下可明显节约试剂，且不影响产率及产物纯度。安息香也可用浓硝酸氧化成α-二酮，但由于释放出二氧化氮对环境产生污染。

［反应式］



［试剂］

4.3g(0.02mol)安息香（自制），2g(0.025mol)硝酸铵，2%醋酸铜，冰醋酸，95% 乙醇

［步骤］

在50mL圆底烧瓶中加入4.3g安息香、12.5mL冰醋酸、2g粉状的硝酸钠和2.5mL2%硫酸铜溶液[1]，加入几粒沸石，装上回流冷凝管，在石棉网上缓缓加热并时加摇荡。当反应物溶解后，开始放出氮气，继续回流1.5h使反应完全。将反应混合物冷至50—60℃，在搅拌下倾入20mL冰水中，析出二苯乙二酮结晶。抽滤，用冷水充分洗涤，尽量压干，粗产物干燥后为3—3.5g。产物已足够纯净可直接用于下一步合成。如要制备纯品，可用75%的乙醇水溶液重结晶，熔点94—96℃。

纯粹二苯乙二酮为黄色结晶，熔点为95℃。

本实验约需4h。

［注释］

（1）2%硫酸铜可用下述方法制备：溶解2.5g一水合硫酸铜于100mL10%醋酸水溶液中，充分搅拌后滤去碱性铜盐的沉淀。

［思考题］

用反应方程式表示硫酸铜和硝酸铵在与安息香反应过程中的变化。

（复核：蒋继宗，曹小平）

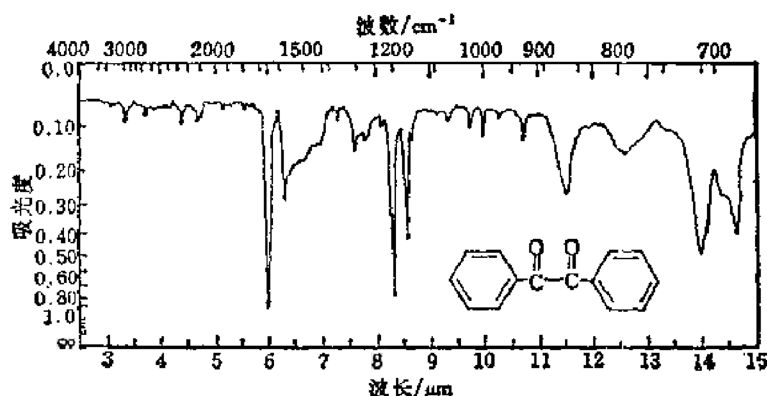


图 4.62　二苯乙二酮$CHCl_3$溶液的红外光谱图

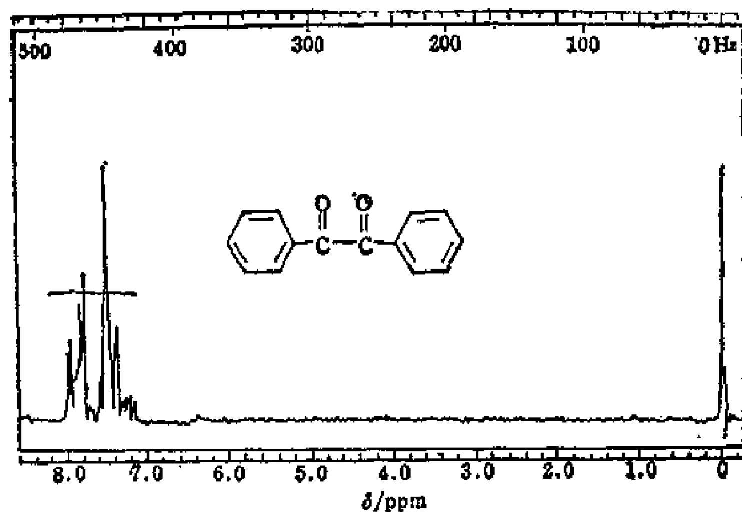
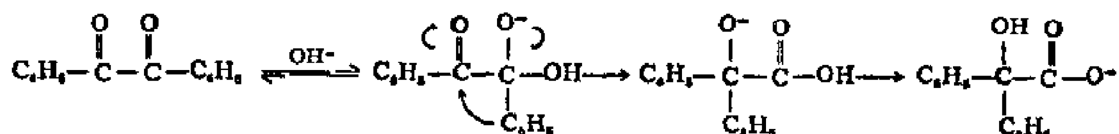


图 4.63 二苯乙二酮的核磁共振谱图

实验五十七 二苯乙醇酸
(binzilic acid)

二苯乙二酮与氢氧化钾溶液回流，生成二苯乙醇酸盐，称为二苯乙醇酸重排。反应过程如下：

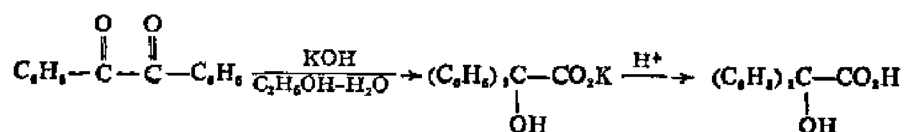


形成稳定的羧酸盐是反应的推动力。一旦生成羧酸盐，经酸化后即产生二苯乙醇酸。这一重排反应可普遍用于将芳香族α-二酮转化为芳香族α-羟基酸，某些脂肪族α-二酮也可发生类似的反应。

二苯乙醇酸也可直接由安息香与碱性溴酸钠溶液一步反应来制备，得到高纯度的产物。

实验方法(一)：由二苯乙二酮制备

［反应式］



[试剂]

2.5g(0.012mol)二苯乙二酮（自制），2.5g(0.037mol)氢氧化钾，95%乙醇，浓盐酸

[步骤]

在50mL圆底烧瓶中溶解2.5g氢氧化钾于5mL水中，加入2.5g二苯乙二酮溶于7.5mL 95%乙醇的溶液，混合均匀后，装上回流冷凝管，在水浴上回流15min。然后将反应混合物转移到小烧杯中，在冰水浴中放置约1h[1]，直至析出二苯乙醇酸钾盐的晶体。抽滤，并用少量冷乙醇洗涤晶体。

将过滤出的钾盐溶于70mL水中，用滴管加入2滴浓盐酸，少量未反应的二苯乙二酮成胶体悬浮物，加入少量活性炭并搅拌几分钟，然后用折叠滤纸过滤。滤液用5%的盐酸酸化至刚果红试纸变蓝（约需25mL），即有二苯乙醇酸晶体析出，在冰水浴中冷却使结晶完全。抽滤，用冷水洗涤几次以除去晶体中的无机盐。粗产物干燥后约1.5—2g，熔点147—149℃。进一步纯化可用水重结晶[2]，并加少量活性炭脱色。二苯乙醇酸产量约1.5g，熔点148—149℃。

纯粹二苯乙醇酸为无色晶体，熔点150℃。

本实验约需4h。

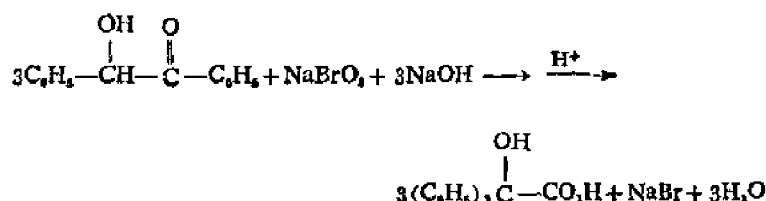
[注释]

（1）也可将反应混合物用表面皿盖住，放至下一次实验，二苯乙醇酸钾盐将在此段时间内结晶。

（2）粗产物也可用苯重结晶，每克粗产物约需6mL苯。

实验方法(二)：由安息香制备

[反应式]



$$3C_6H_5-\underset{\displaystyle|}{\overset{OH}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5+NaBrO_3+3NaOH \longrightarrow \xrightarrow{H^+} 3(C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CO_2H+NaBr+3H_2O$$

[试剂]

4.3g（0.02mol）安息香（自制），1.2g（0.08mol）溴酸钠，5.5g（0.14mol）氢氧化钠，浓硫酸

[步骤]

在一小蒸发皿中放置5.5g氢氧化钠和1.2g溴酸钠溶于12mL水的溶液。将蒸发皿置于热水浴上，加热至85—90℃。然后在搅拌下分批加入4.3g安息香，加完后保持此温度[1]并不断搅拌，中间需不断地补充少量水，以免反应物变得过于粘稠，直至取少量反应混合物于试管中，加水后几乎完全溶解为止。反应约需1—1.5h。

用50mL水稀释反应混合物，置于冰浴中冷却后滤去不溶物（副产物二苯甲醇）。滤液在充分搅拌下，慢慢加入40%硫酸（1:3体积比），到恰好不释放出溴为止（约需13—14mL）[2]。抽滤析出的二苯乙醇酸晶体，用少量冷水洗涤几次，压干，粗产物干燥后约3—3.5g，熔点148—

149℃。进一步提纯可用水重结晶。

本实验约需4 h 。

[注释]

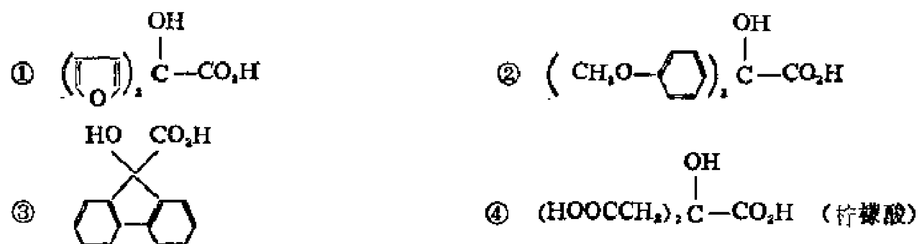
（1）反应混合物切勿超过90℃，反应温度过高易导致二苯乙醇酸分解脱羧增加副产物二苯甲醇。

（2）为了减小通过终点的危险性，酸化前可取出5—6mL滤液于试管中，剩余物用硫酸酸化至释放出微量的溴，然后从试管中加入少量事先取出的滤液除去。

[思考题]

（1）如果二苯乙二酮用甲醇钠在甲醇溶液中处理，经酸化后应得到什么产物？写出产物的结构式和反应机理。

（2）如何由相应的原料经二苯乙醇酸重排合成下列化合物：



(复核：曹小平，蒋继宗)

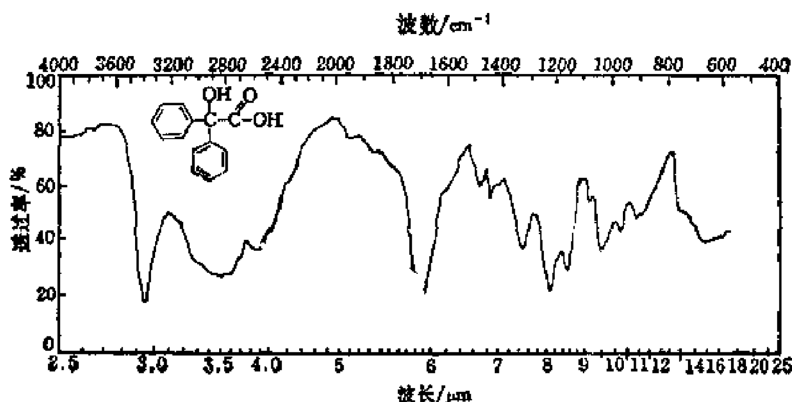


图 4.64 二苯羟乙酸的红外光谱图

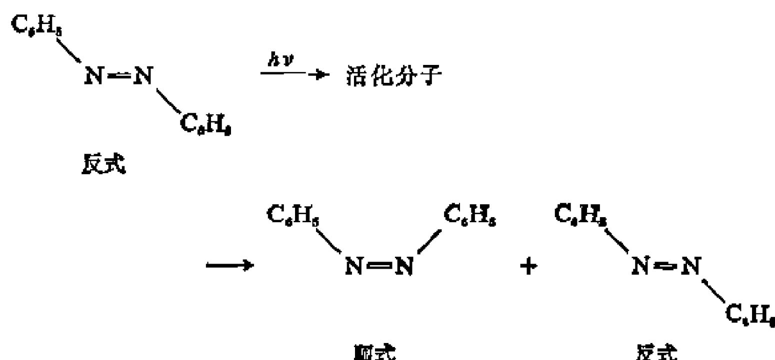
4.21 光化学反应

由光的作用所引起的化学反应近年来已日益受到人们的重视，光合作用就是最重要的光化学反应。研究激发态分子化学行为的光化学已成为有机化学的一个重要分支。光不仅可以引起多种多样的化学反应，合成各种前所未有的奇妙分子，而且与我们日常生活及生命现象有着密切的联系。本节列举了两个简单的光化学反应实验，以引起学生在这方面的兴趣。

实验五十八 偶氮苯的光化异构体 (photoisomerization of azobenzene)

偶氮苯最常见的形式是反式异构体。反式偶氮苯在光的照射下能吸收紫外光形成活化分

子，活化分子失去过量的能量会回到顺式或反式基态。



生成的混合物的组成与所使用的光的波长有关。当用波长为365nm的光照射偶氮苯的苯溶液时，生成90%以上热力学不稳定的顺式异构体；若在阳光照射下则顺式异构体仅稍多于反式异构体。

［试剂］

偶氮苯，苯、环己烷、硅胶板（自制）

［步骤］

1．光化异构化

取0.1g反偶氮苯溶于5mL无水苯中，将此溶液分放于两个小试管中，置一个试管于太阳光下照射1h，或用波长为365mm的紫外光照射0.5h。另一试管用黑纸包好，避免阳光照射，以便与光照后的溶液进行对比。

2．异构体的分离——薄层色谱

取用洗涤剂浸泡过的载玻片（7.5cm×2.5cm）两块，依次用自来水、蒸馏水洗涤，最后再用丙酮擦洗，并用电吹风吹干。另将1g硅胶G和2.5mL蒸馏水置于研钵中调成浆状后分倒在这两块载玻片上。用手指夹住玻片两边，沿水平方向轻轻振摇，使浆状物表面光滑，且均匀附在玻片上，水平放置。0.5h后，将此薄层板置于烘箱中，渐渐升温至105—110℃，并在此温度恒温0.5h。再将薄层板自烘箱中取出，放在干燥器中冷却备用。

取管口平整的毛细管吸取光照后的偶氮苯溶液，在离薄层板边沿约0.7cm的起点线上点样。再用另一毛细管吸取未经光照的反偶氮苯溶液点样，两点之间的间距为1cm。待苯挥发后，将点好样品的薄层板放入内衬滤纸的展开槽中。展开槽内已放置3体积环己烷和1体积苯组成的展开剂(1)。薄层板应与水平成45—60°角，点样端在下方，浸入展开剂的深度为0.5cm。待展开剂前沿上升到离板的上端约1cm处时，取出色谱板，立即用铅笔在展开剂上升的前沿处划一记号，置于空气中晾干。可观察到色谱板上经光照后的偶氮苯溶液点样处上端有两个黄色斑点（哪一个斑点是顺式的？哪一个斑点是反式的？）。计算异构体的R_f值。

本实验约需2h。

［注释］

（1）也可用1,2-二氯乙烷作展开剂。

［思考题］

（1）在薄层层析实验中，为什么点样的样品斑点不可浸入展开剂的溶剂中？

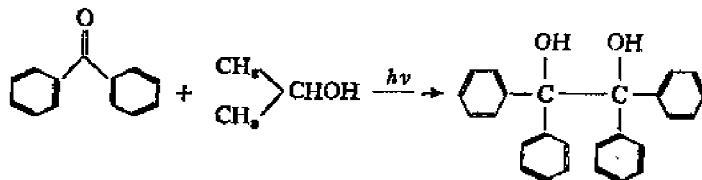
（2）当用混合物进行薄层层析时，如何判断各组分在薄层上的位置？

（复核：沈凤嘉，王清廉）

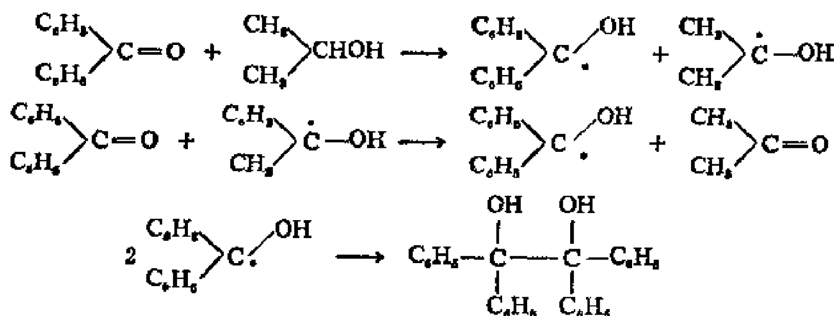
实验五十九　苯呐呐醇和苯呐呐酮

(binzopinacol and binzopinacone)

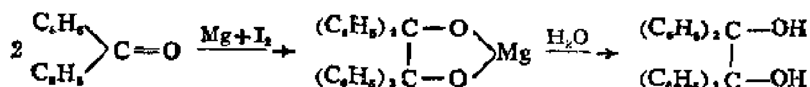
二苯酮的光化学还原是研究得较清楚的光化学反应之一。若将二苯酮溶于一种"质子给予体"的溶剂中，如异丙醇，并将其暴露于紫外光中时，会形成一种不溶性的二聚体——苯呐呐醇。



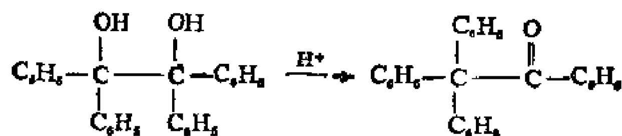
还原过程是一个包含自由基中间体的单电子反应：



苯呐呐醇也可由二苯酮在镁汞齐或金属镁与碘的混合物（二碘化镁）作用下发生双还原来进行制备。



苯呐呐醇与强酸共热或用碘作催化剂在冰醋酸中反应，发生Pinacol重排，生成苯呐呐酮：



1．苯呐呐醇的制备

方法（Ⅰ）：二苯酮的光化学还原

[试剂]

2.8g（0.015mol）二苯酮，异丙醇

[步骤]

在25mL圆底烧瓶[1]（或大试管）中，加入2.8g二苯酮和20mL异丙醇，在水浴上温热使

二苯酮溶解。向溶液中加入1滴冰醋酸[2]，再用异丙醇将烧瓶充满，用磨口塞或干净的橡皮塞将瓶塞紧，尽可能排除瓶内的空气，必要时可补充少量异丙醇，并用细棉绳将塞子系在瓶颈上扎牢或用橡皮带将塞子套在瓶底上。将烧瓶倒置于烧杯中（见图4.65），写上自己的姓名，放在向阳的窗台或平台上，光照1—2周[3]。由于生成的苯片呐醇在溶剂中溶解度很小，随着反应进行，苯片呐醇晶体从溶液中析出。待反应完成后，在冰浴中冷却使结晶完全。真空抽滤，并用少量异丙醇洗涤结晶。干燥后得到漂亮的小的无色结晶，产量2—2.5g，熔点187—189℃。产物已足够纯净，可直接用于下一步合成。

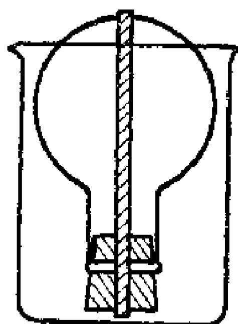


图 4.65　二苯酮的光化学还原

纯粹苯片呐醇的熔点为189℃。

本实验约需2h。

［注释］

（1）光化学反应一般需在石英器皿中进行，因为需要比透过普通玻璃波长更短的紫外光的照射。而二苯酮激发的$n-\pi^*$跃迁所需要的照射约为350nm，这是易透过普通玻璃的波长。

（2）加入冰醋酸的目的，是为了中和普通玻璃器皿中微量的碱。碱催化下苯片呐醇易裂解生成二苯甲酮和二苯甲醇，对反应不利。

（3）反应进行的程度取决于光照情况。如阳光充足直射下4d即可完成反应；如天气阴冷，则需一周或更长的时间，但时间长短并不影响反应的最终结果。如用日光灯照射，反应时间可明显缩短，3—4d即可完成。

方法（Ⅱ）：二苯酮用碘化镁还原

［试剂］

2.8g（0.015mol）二苯酮，0.8g（0.033mol）镁屑，2.5g（0.01mol）碘，无水乙醚，无水苯，亚硫酸钠，盐酸，95%乙醇

［步骤］

本实验所用仪器和试剂必须干燥。在100mL圆底烧瓶中放置0.8g镁屑、8mL无水乙醚和10mL无水苯，装上回流冷凝管，在水浴上稍加温热后，自冷凝管顶端分批加入2.5g碘的晶体。加入速度保持溶液剧烈沸腾。大约一半镁屑消失后，上层溶液几乎是无色的。

将反应物冷至室温，拆下冷凝管，加入2.8g二苯酮溶于8mL苯的溶液，立即产生大量白色沉淀。塞紧烧瓶，充分摇振直至沉淀溶解并形成深红色的溶液，约需要10min。此时尚有少量沉积于剩余镁屑表面的苯片呐醇镁盐很难溶解。

待过量的镁屑沉降后，将溶液通过折叠滤纸倾滗到125mL锥形瓶中，并用5mL乙醚和10mL苯的混合液洗涤剩余的镁屑后滤入锥形瓶。向溶液中加入4mL浓盐酸和10mL水配成的溶液及少许亚硫酸氢钠（除去游离的碘），充分摇振分解苯片呐醇的镁盐。将溶液转入分液漏斗，弃去水层，有机层每次用10mL水洗涤后转入蒸馏瓶，在水浴上蒸去约四分之三的溶剂。残液转入小烧杯，并用4—5mL乙醇洗涮蒸馏瓶。将烧杯置于冰浴中冷却，析出苯片呐醇结晶。抽滤，用少量冷乙醇洗涤，干燥后产品约2g，熔点187—188℃。

本实验约需4 h。

2. 苯频哪酮的制备

[试剂]

1.5g (0.04mol) 苯频哪醇（自制），冰醋酸，碘，95%乙醇

[步骤]

在50mL圆底烧瓶中加入1.5g苯频哪醇、8mL冰醋酸和一小粒碘片，装上回流冷凝管，在石棉网上回流10min。稍冷后加入8mL 95%乙醇，充分摇振后让其自然冷却结晶，抽滤，并用少量冷乙醇洗除吸附的游离碘，干燥后称重，产物约1.2g，熔点180—181℃。

纯粹苯频哪醇熔点为182.5℃。

本实验约需2 h。

[思考题]

（1）二苯酮和二苯甲醇的混合物在紫外光照射下能否生成苯频哪醇？写出其反应机理。

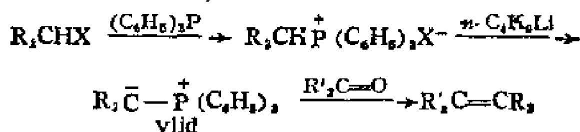
（2）试写出在氢氧化钠存在下，苯频哪醇分解为二苯酮和二苯甲醇的反应机理。

（3）写出苯频哪醇在酸催化下重排为苯频哪酮的反应机理。

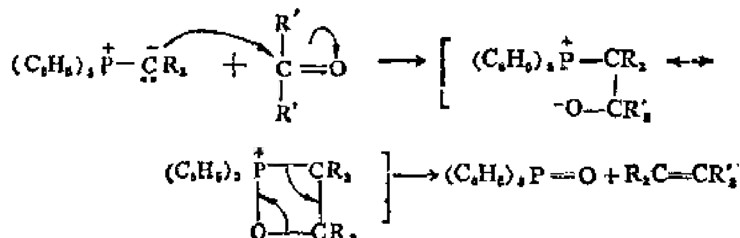
（复核：蒋继宗，王清廉）

4.22 Wittig反应

醛酮与磷内鎓盐（ylid）作用，生成烯烃的反应，称为Wittig 反应。其通式为：

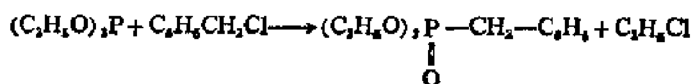


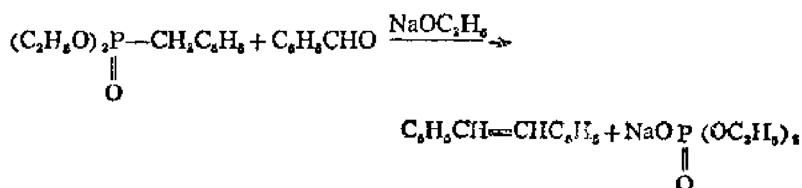
在Wittig反应中，ylid中带负电的碳进攻羰基碳原子，生成不稳定的环状化合物，后者迅速分解成烯烃和氧化三苯膦：



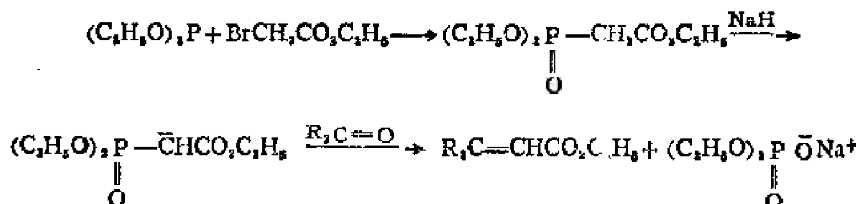
Wittig反应是在分子内导入烯键的重要方法，可以用来合成一些用其它方法难于得到的化合物。反应条件温和，产率高，并且在形成烯键时不产生烯烃的异构体，可以用来合成一些对酸敏感的烯烃和共轭烯烃。

一个改进的Wittig反应是由亚磷酸酯与活泼的卤代烃（如苄氯）反应，生成苄基膦酸酯，后者在碱存在下，产生类似ylid的碳负离子，与羰基化合物反应。





α-卤代羧酯也可与亚磷酸酯发生类似的反应，这是一个改良Wittig反应重要的合成中间体。

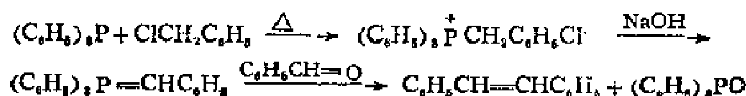


通过改良的Wittig反应制备单和双取代丙烯酸酯是比Reformatsky反应更好的合成方法。

实验六十 1,2-二苯乙烯
(stilbene)

本实验通过苄氯与三苯基膦作用，生成氯化苄基三苯基鏻，再在碱存在下与苯甲醛作用，制备1,2-二苯乙烯。第二步是两相反应，通过季鏻盐和ylid膦盐起相转移催化剂的作用，反应可顺利进行，具有操作简便，反应时间短等优点，适合于教学制备实验。

［反应式］



［试剂］

3g (2.8mL, 0.024mol) 苄氯[1], 6.2g (0.024mol) 三苯基膦[2], 1.6g (1.5mL, 0.015mol) 苯甲醛，氯仿，乙醚，二氯甲烷，50%氢氧化钠，95%乙醇

［步骤］

1．氯化苄基三苯基鏻

在50mL圆底烧瓶中，加入3g苄氯、6.2g三苯基膦和20mL氯仿，装上带有干燥管的回流冷凝管，在水浴上回流2—3h。反应完后改为蒸馏装置，蒸出氯仿。向烧瓶中加入5mL二甲苯，充分摇振混合，真空抽滤。用少量二甲苯洗涤结晶，于110℃烘箱中干燥1h，得7g季鏻盐。产品为无色晶体，熔点310—312℃，贮于干燥器中备用。

2．1,2-二苯乙烯

在50mL圆底烧瓶中，加入5.8g氯化苄基三苯基鏻、1.6g苯甲醛[3]和10mL二氯甲烷，装上回流冷凝管。在电磁搅拌器的充分搅拌下，自冷凝管顶滴入7.5mL 50%氢氧化钠水溶液，约15min滴完。加完后，继续搅拌0.5h。

将反应混合物转入分液漏斗，加入10mL水和10mL乙醚，摇振后分出有机层，水层每次用

10mL乙醚萃取2次，合并有机层和醚萃取液，每次用10mL水洗涤3次后用无水硫酸镁干燥，滤去干燥剂，在水浴上蒸去有机溶剂。残余物加入95%乙醇加热溶解（约需10mL），然后置于冰浴中冷却，析出反-1,2-二苯乙烯结晶。抽滤，干燥后称重。产量约1g，熔点123—124℃。进一步纯化可用甲醇-水重结晶。

纯粹反-1,2-二苯乙烯的熔点为124℃。

本实验约需8h。

[注释]

（1）苄氯蒸气对眼睛有强烈的刺激作用，转移时切勿滴在瓶外，如不慎沾在手上，应用水冲洗后再用肥皂擦洗。

（2）有机磷化物通常是有毒的，与皮肤接触后应立即用肥皂擦洗。

（3）作为替换，可用2g（0.015mol）肉桂醛代替苯甲醛，得到1,4-二苯基-1,3-丁二烯，产量约1g，熔点150—151℃。

[思考题]

三苯亚甲基膦能与水起反应，三苯亚苄基膦则在水存在下可与苯甲醛反应，并主要生成烯烃，试比较二者的亲核活性并从结构上加以说明。

（复核：李瀛，王清廉）

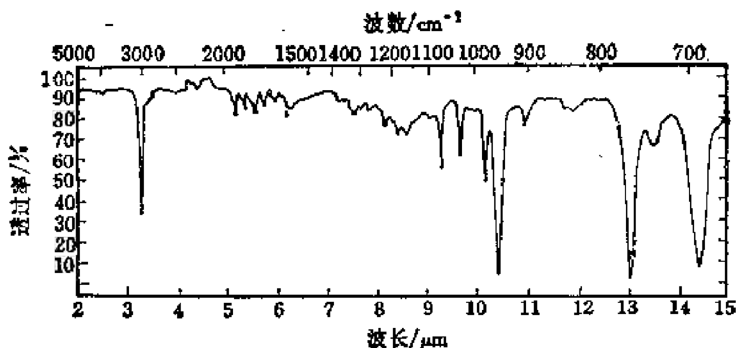


图 4.66 反-1,2-二苯乙烯的红外光谱图

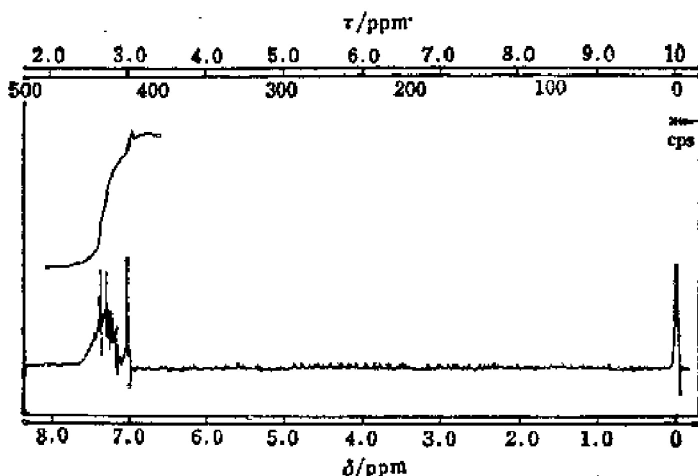
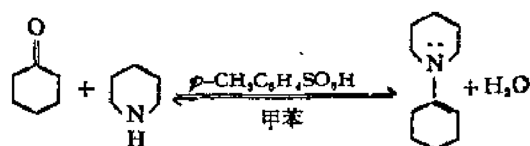


图 4.67 反-1,2-二苯乙烯的核磁共振谱图

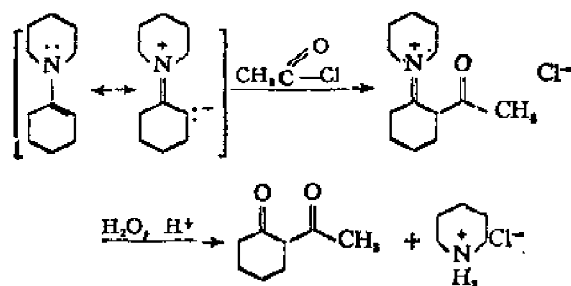
4.23 烯胺在合成中的应用

醛酮与仲胺反应生成的化合物称为烯胺（$>C=C<NR_2$）。1954年，G.Stork首次将烯胺用于醛酮的烷基化和酰基化，避免了醛酮在强碱存在下自身的缩合反应和不希望发生的多元取代，从而为非活化羰基化合物的烷基化和酰基化找到了一条新的途径。

烯胺可通过仲胺和醛酮在酸性催化剂存在下来进行制备，通常用恒沸带水的方法使可逆反应趋于完全。常用的仲胺有吗啉（O　NH）、六氢吡啶和四氢吡咯等环状的仲胺。催化剂可以是对甲苯磺酸，也可以是强脱水性的四氯化钛等，例如：

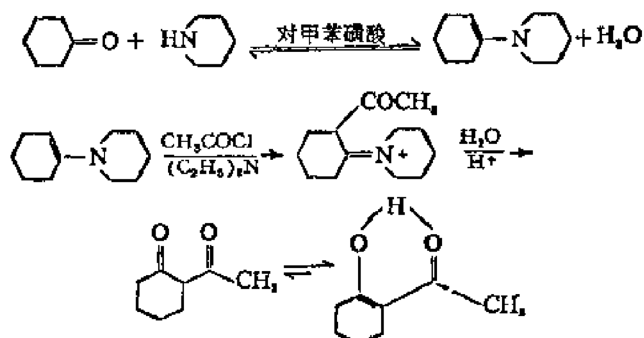


由于双键与氮原子孤对电子的共轭，烯胺β-碳原子具有亲核性，可以与卤代烷、酰氯等发生一系列亲核取代反应，也可以与不饱和羰基化合物发生Micheal反应，是有机合成一个重要的中间体。反应结束后，进行水解即可得到产物。



实验六十一　2-乙酰基环己酮
(2-acetylcyclohexanone)

［反应式］



［试剂］

15g(15mL，0.15mol) 环己酮，15g (17.4mL，0.176mol) 六氢吡啶，9g(8.1mL，0.115mol)乙酰氯（新蒸），0.15g对甲苯磺酸，10mL三乙胺，甲苯，氯仿，浓盐酸，无水硫酸钠

［步骤］

1 N-(1-环己烯基）六氢吡啶

在装有分水器和冷凝管的100mL圆底烧瓶中，加入15mL环己酮、17.4mL六氢吡啶、0.15g对甲苯磺酸、50mL甲苯和几粒沸石。在石棉网上加热回流反应混合物。反应过程中生成的水与甲苯共沸混合物经冷凝后在分水器中分层，上层甲苯不断流回反应瓶。约3h后，反应基本结束，可分出接近理论量的水（理论计算为多少毫升？），停止加热。

将反应物转入克氏蒸馏瓶，常压下蒸出甲苯和未反应的六氢吡啶，再将剩余物减压蒸馏，收集118—120℃/1.33kPa(10mmHg)或94—96℃/1.07kPa(8mmHg)馏分，产量约15g。

2. 2-乙酰基环己酮

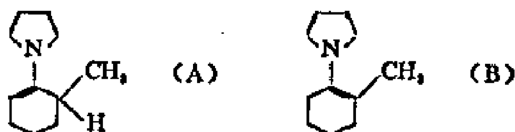
在装有搅拌器、冷凝管、干燥管和滴液漏斗的250mL三口瓶中，加入12.5g(0.076mol)上述制得的N-(1-环己烯基）六氢吡啶、10mL三乙胺、90mL氯仿。开动搅拌，由滴液漏斗慢慢加入8.1mL乙酰氯溶于40mL氯仿的溶液，约45min加完。滴加完毕后，加热回流1h。待反应混合物冷至室温后，在搅拌下加入20mL浓盐酸溶于20mL水的溶液。滴加完毕后，继续回流1h，使乙酰化后的烯胺水解。

水解完毕后，将反应混合物冷至室温，转入分液漏斗，分出有机层，每次用50mL水洗涤两次。用无水硫酸钠干燥过夜。滤去干燥剂，先在常压下蒸出氯仿（倒回指定回收瓶），然后将粗产物转入25mL蒸馏瓶，减压蒸馏收集107—114℃/1.9kPa(14mmHg)馏分，纯2-乙酰基环己酮产量约6g。

本实验约需10—12h。

［思考题］

（1）2-甲基环己酮与四氢吡咯作用得到的烯胺，其结构是(A)还是(B)？为什么？



（2）为什么制备烯胺时，常用环状的仲胺，而很少用链状的仲胺？

（3）在酰化反应步骤中，加入三乙胺的目的是什么？

（4）2-乙酰基环己酮的^{1}HNMR（见图4.69）谱表明，烯醇质子的积分高度为6mm(δ=7.7ppm)，其余所有质子的积分高度为92mm(δ=1.5—2.8ppm)，你能根据这些数据计算出2-乙酰基环己酮烯醇式和酮式的含量吗？

（复核：高坤，王清康）

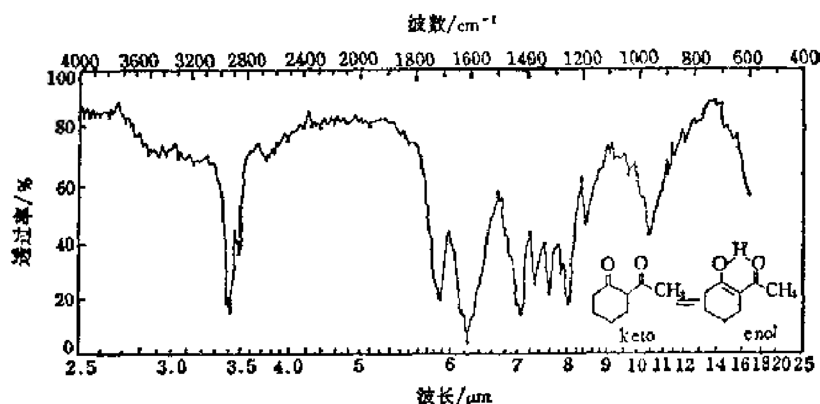


图 4.68　2-乙酰基环己酮的红外光谱图

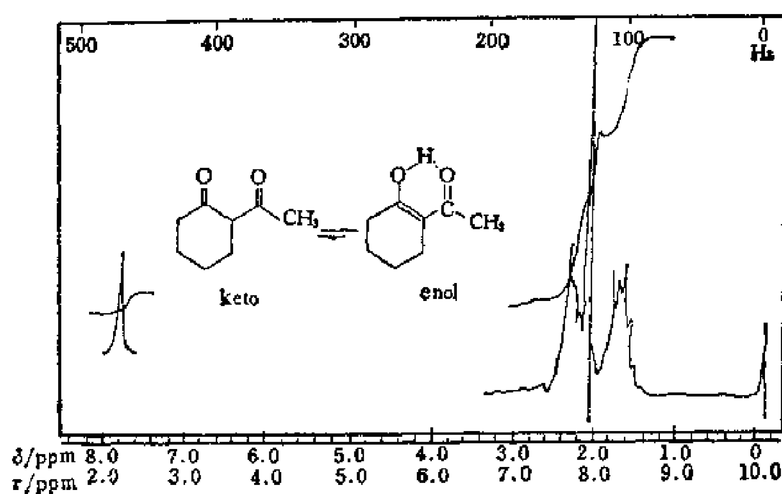
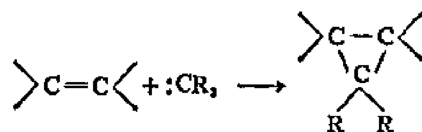


图 4.69　2-乙酰基环己酮的核磁共振谱图

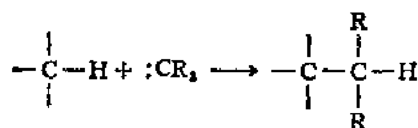
4.24　卡宾的反应和相转移催化剂

卡宾(carbene)是通式为R_2C:的中性活性中间体的总称，其中碳原子与两个原子或基团以σ键相连，另外还有一对非键电子。最简单的卡宾是亚甲基(:CH_2)，二卤卡宾(:CX_2)则是常见的取代卡宾。由于碳原子周围只有六个外层电子，卡宾具有很强的亲电性。

卡宾最典型的反应是与碳碳双键发生加成反应，生成环丙烷及其衍生物，这是合成三元环的主要方法。

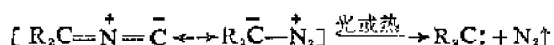


也可以与碳氢键进行插入反应。

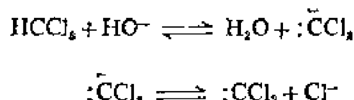


但二卤卡宾一般不能发生这一反应。

制备卡宾的方法较多，实验室常用的有两种。一种是重氮化合物的光或热分解：

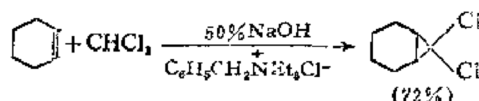


另一种是通过α-消去反应。三卤甲烷在强碱作用下，先生成三卤甲基碳负离子，它接着脱去一个卤负离子，产生二卤卡宾。例如：



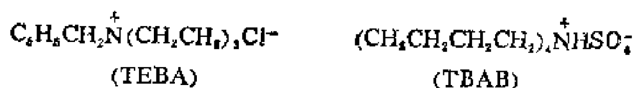
由于重氮化合物不稳定，有爆炸危险，作为基础课教学实验需极为慎重；相比之下，α-消去反应则既安全又方便，但产率偏低。

利用二卤卡宾制备三元环传统的方法是在无水叔丁醇中用叔丁醇钾与氯仿反应。反应需要较长时间且必须在无水条件下进行，但在少量相转移催化剂存在下，可用氢氧化钠水溶液代替叔丁醇钾，且反应时间明显缩短，产率较高。例如：



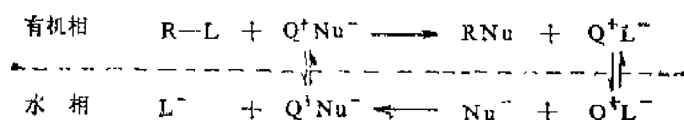
相转移催化剂（phase transfer catatysis）

相转移催化也称PT，是60年代以来在有机合成中应用日趋广泛的一种新的合成方法。在有机合成中，常遇到水溶性的无机负离子和不溶于水的有机化合物之间的反应，这种非均相反应在通常条件下，速度慢、产率低，甚至有时很难发生。但如果用水溶解无机盐，用极性小的有机溶剂溶解有机物，并加入少量（通常为0.05mol以下）的季铵盐或季鏻盐，反应则很容易进行。这些能促使提高反应速度并在两相之间转移负离子的𬭩盐，称为相转移催化剂。常用的𬭩盐是苄基三乙基氯化铵（TEBA）、四丁基硫酸氢铵（TBAB）和三辛基甲基氯化铵等。



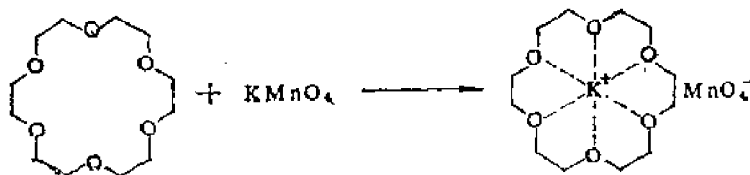


这些化合物具有同时在水相和有机相溶解的能力，其中烃基是油溶性基，带正电荷的氮是水溶性基。烃基的碳原子总数一般不少于13，以保证具有足够的油溶性。季铵盐中的正与负离子在水相形成离子对，可以将负离子从水相转移到有机相，而在有机相中，负离子无溶剂化作用，而且由于正离子体积大，正负离子之间的距离也大，彼此间作用弱，负离子可以看作是裸露的，因而反应活性大大提高。相转移催化剂转移离子的过程可表示如下：



其中Q^+代表季铵盐或季鏻盐离子。

除鎓盐外，冠醚如18-冠-6、二苯并-18-冠-6等也可作为相转移催化剂。冠醚具有和某些金属离子络合的性能而溶于有机相，因而和络离子形成离子对的负离子也随之进入有机相。



相转移催化剂能有效地加速许多反应，这些反应比非催化反应操作简便，时间缩短，而且避免了使用价格较贵的非质子性溶剂。如Williamson反应、腈化反应、用高锰酸钾的氧化反应、酰化反应及Wittig反应等。本节列举了两个相转移催化反应的例子，即7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷和扁桃酸的制备。

实验六十二　7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷
(7,7-dichloro-bicyclo[4.1.0]heptane)

[反应式]



[试剂]

8.2g(10.1mL，0.1mol)环己烯，44g(30mL，0.37mol)氯仿，0.5g苄基三乙基氯化铵(TEBA)[1]，氢氧化钠

[步骤]

在125mL锥形瓶中，小心配制18g氢氧化钠溶于18mL水的溶液，在冰浴中冷却至室温。

在装有搅拌器[2]、回流冷凝管和温度计的250mL三口瓶中加入10.1mL环己烯、0.5gTEBA和30mL氯仿。开动搅拌，由冷凝管上口以较慢的速度滴加配制好的50%的氢氧化钠溶液[3]，约15min滴完。放热反应使瓶内温度逐渐上升至50—60℃，反应物的颜色逐渐变为橙黄色。滴加完毕后，在水浴中加热回流，继续搅拌45min—1h。

将反应物冷至室温，加入60mL水稀释后转入分液漏斗，分出有机层（如两层界面上有较多的乳化物，可过滤），水层用25ml乙醚提取1次，合并醚萃取液和有机层，用等体积的水洗涤两次，用无水硫酸镁干燥。

在水浴上蒸去溶剂，然后进行减压蒸馏，收集75—80℃/2.0kPa (15mmHg)，95—97℃/4.67kPa(35mmHg)馏分。产量约11—12g。产品也可在常压下蒸馏，收集190—190℃馏分，沸点时产物略有分解。

纯粹7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的沸点为198℃。

本实验约需6—8h。

[注释]

（1）TEBA可通过下述步骤进行制备：在装有搅拌器、回流冷凝管的三口瓶中，加入5.5mL(6.4g,

0.05mol)苄氯、7mL(0.05mol)三乙胺和19mL1,2-二氯乙烷，回流搅拌1.5h。将反应物冷却，析出结晶，抽滤，用少量二氯甲烷或无水乙醚洗涤，干燥后产量约10g。季铵盐易吸潮，干燥后的产品应置于干燥器中保存。

（2）也可用电磁搅拌代替电动搅拌，效果更好。相转移反应是非均相反应，搅拌必须是有效而安全的。这是实验成功的关键。

（3）浓碱溶液呈粘稠状，腐蚀性极强，应小心操作。盛碱的分液漏斗用后要立即洗干净，以防活塞受腐蚀而粘结。

[思考题]

（1）根据相转移反应的原理，写出本反应中离子的转移和二氯卡宾的产生及反应过程。

（2）本实验反应过程中为什么要激烈搅拌反应混合物？

（3）本实验中为什么要使用大大过量的氯仿？

（复核：蒋继宗，王清廉）

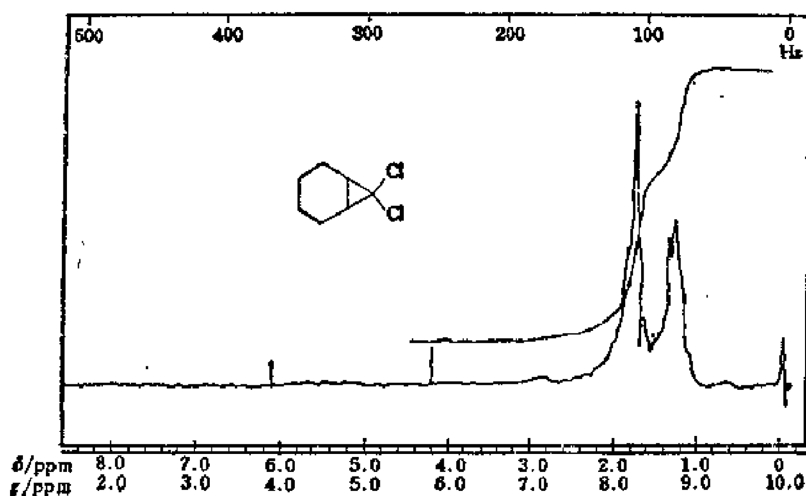


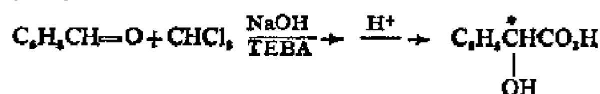
图 4.70 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的核磁共振谱图

实验六十三 扁 桃 酸
(mandelic acid)

扁桃酸又名苦杏仁酸，是有机合成的中间体和口服治疗尿道感染的药物。它含有一个不对称碳原子，化学方法合成得到的是外消旋体。用旋光性的碱如麻黄素可拆分为具有旋光性的组分（见实验六十六）。

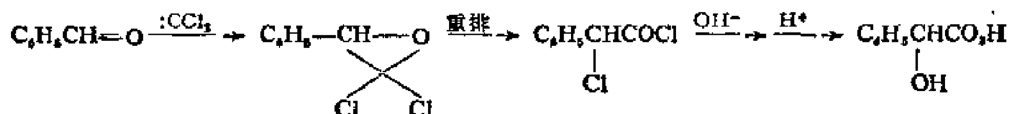
扁桃酸传统上可用扁桃腈($C_6H_5CH(OH)CN$)和α,α-二氯苯乙酮($C_6H_5COCHCl_2$)的水解来制备，但合成路线长、操作不便且欠安全。本实验采用相转移催化反应，一步即可得到产物，显示了PT催化的优点。

[反应式]



$$C_6H_5CH{=}O + CHCl_3 \xrightarrow[TEBA]{NaOH} \xrightarrow{H^+} C_6H_5\overset{*}{C}H(OH)CO_2H$$

反应机理一般认为是，反应中产生的二氯卡宾对苯甲醛的羰基加成，再经重排及水解：



[试剂]

7.1g(6.8mL，0.067mol)苯甲醛（新蒸），18g(12mL，0.15mol)氯仿，0.7g TEBA，氢氧化钠，乙醚，硫酸，甲苯，无水硫酸钠，无水乙醇

[步骤]

在锥形瓶中小心配制13g氢氧化钠溶于13mL水的溶液，在水浴中冷至室温。

在100mL装有搅拌器[1]、回流冷凝管和温度计的三口瓶中，加入6.8mL苯甲醛、0.7g TEBA和12mL氯仿。开动搅拌，在水浴上加热，待温度上升至50—60℃时，自冷凝管上口慢慢滴加配制的50%的氢氧化钠溶液[2]。滴加过程中控制反应温度在60—65℃，约需45min到1h加完。加完后，保持此温度继续搅拌1h[3]。

将反应液用140mL水稀释，每次用15mL乙醚萃取两次，合并醚萃取液，倒入指定容器待回收乙醚。此时水层为亮黄色透明状，用50%硫酸酸化至pH为1—2后，再每次用30mL乙醚萃取两次，合并酸化后的醚萃取液，用无水硫酸钠干燥。在水浴上蒸去乙醚，并用水泵减压抽净残留的乙醚（产物在醚中溶解度大），得粗产物6—7g。

将粗产物用甲苯-无水乙醇[4](8:1体积比）进行重结晶（每克粗产物约需3mL），趁热过滤，母液在室温下放置使结晶慢慢析出。冷却后抽滤，并用少量石油醚(30—60℃)洗涤促使其快干。产品为白色结晶，产量4—5g，熔点118—119℃。

本实验约需6—8h。

[注释]

（1）和（2）见实验六十二注释(2)和(3)。

（3）此时可取反应液用试纸测其pH值，应接近中性，否则可适当延长反应时间。

（4）亦可单独用甲苯重结晶（每克约需1.5mL)。

[思考题]

（1）本实验中，酸化前后两次用乙醚萃取的目的何在？

（2）根据相转移反应原理，写出本反应中离子的转移和二氯卡宾的产生及反应过程。

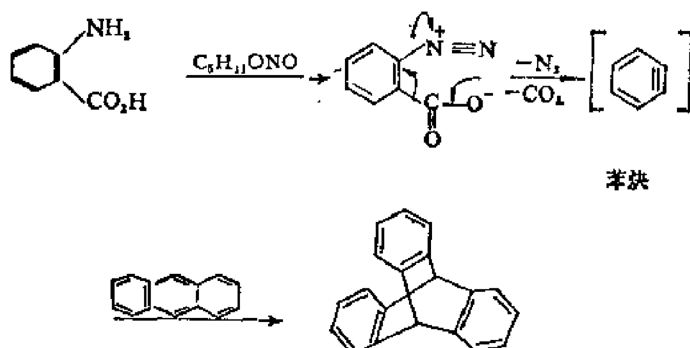
（3）本实验反应过程中为什么必须保持充分的搅拌？

（复核：蒋继宗，王清廉）

4.25 苯炔的反应

为了充分了解一种有机反应，就必须认识和鉴定原料转变成产物过程中所生成的可能的中间体。有机化学中遇到的中间体类型无论在电子结构和相对活性方面都不相同，有带电的中间体如碳正和碳负离子，也有不带电的中间体如自由基、卡宾和烯氮。本节所要介绍的是另一种活性中间体——苯炔。

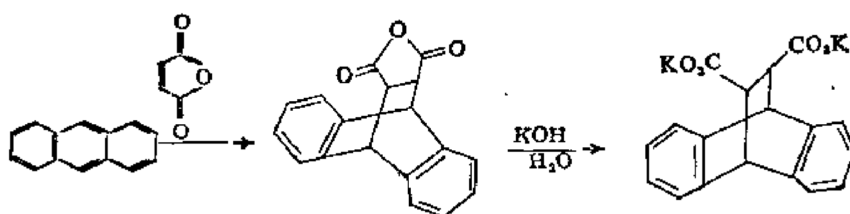
苯烃(benzyne)又称去氢苯，1953年，J. D. Rorberts的同位素标记实验，证实了苯炔作为活性中间体的存在，从而标志着苯炔化学的开始。合成苯炔的方法很多，一般由芳香卤化物与强碱作用。一种适合教学实验的更方便的步骤是利用邻氨基苯甲酸与亚硝酸酯作用制成重氮盐，然后重氮盐热分解产生苯炔。由于苯炔非常活泼，迄今为止尚未单独分离出来，但它可以作为"亲双烯"与蒽发生Diels-Alder反应而加以捕获。



反应发生在蒽的9,10碳原子上，是由于产物具有最高的芳香稳定性。

对这个反应来说，溶剂的选择是关键性的。首先是所有原料包括中间体都应溶于溶剂中，其次是溶剂的沸点必须使重氮盐的生成和分解保持恰当的速率，第三，溶剂必须是非质子化的，以便降低溶剂对苯炔高度活泼的叁键起加成反应的可能性。1,2-二氯乙烷正是符合上述要求的有合适极性的非质子性溶剂。邻氨基苯甲酰先溶于另一种中极性的非质子化溶剂二缩乙二醇二乙醚中，然后再加至反应混合物中，此溶剂的高沸点及水溶性有利于最终产物的分离。

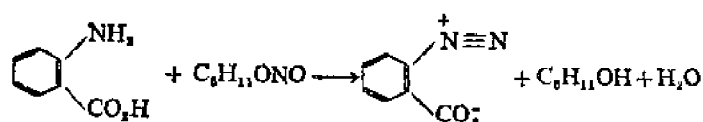
反应混合物精制中碰到的另一技术问题是怎样将未反应的蒽从混合物中除去。从结构上看，蒽的溶解性质与产物三蝶烯相似，只有通过将蒽转化为溶于碱性水溶液的衍生物而加以解决，将反应混合物与马来酸酐反应使其中过量的蒽生成加成物，然后用氢氧化钾水溶液水解得水溶性的盐。

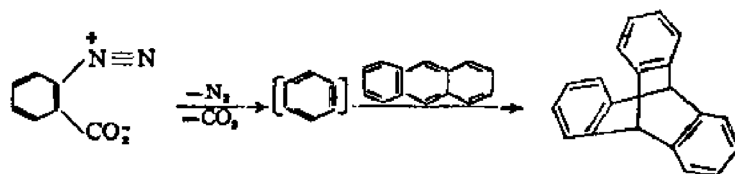


实验六十四　三　蝶　烯

(triptycene)

[反应式]





[试剂]

1.8g(0.01mol)蒽，2g(0.014mol) 邻氨基苯甲酸，4mL(3.5g，0.03mol) 亚硝酸异戊酯[1]，2g(0.02mol)顺丁烯二酸酐，1,2-二氯乙烷，二乙二醇二乙醚，氢氧化钾，甲醇，丁酮

[步骤]

在100mL圆底烧瓶中，加入1.8g蒽、2mL亚硝酸异戊酯和20mL1,2-二氯乙烷，装上Y型管，Y型管上分别装上回流冷凝管和滴液漏斗。在滴液漏斗中加入2g邻氨基苯甲酸溶于15mL二乙二醇二乙醚的溶液。将反应物在水浴上加热至开始回流，自滴液漏斗中慢慢滴加二分之一邻氨基苯甲酸的溶液，约需15min。接着用滴管自冷凝管上口加入另一半（2mL）亚硝酸异戊酯，再在15min内滴加完剩下的一半邻氨基苯甲酸的溶液。拆下冷凝管和Y型管，改为蒸馏装置，在石棉网上用小火蒸出溶剂，直至蒸气温度达150℃为止。

待溶液稍冷后，加入2g顺丁烯二酸酐，加热回流约15min。冷却黑色的混合物至室温，加入3g氢氧化钾溶于15mL甲醇和15mL水的溶液，摇振混合后加热回流10min。将反应混合物冷至室温，抽滤收集析出的结晶，并用1∶1(体积比)甲醇-水洗涤粗产物，至洗涤液接近无色。粗产物干燥后约1g，熔点252—254℃，已近乎纯品。如需进一步提纯，可用丁酮（约需10mL）或甲苯重结晶。

纯三蝶烯为无色结晶，熔点254—255.5℃

本实验约需4h。

[注释]

（1）亚硝酸异戊酯如买不到现成商品，可通过下述方法进行制备，在125mL锥形瓶里，放入4.4g异戊醇、3.7g亚硝酸钠和7mL水，不断摇动，使充分混合，用冰盐浴冷却到0℃。量取4.4mL浓盐酸，用滴管慢慢地滴加到反应物中，控制反应温度不超过5℃，滴加过程中要不断摇动锥形瓶。然后把反应混合物倒入分液漏斗中，锥形瓶用清水冲洗几次（共约20mL水），洗涤水也倒入分液漏斗中。摇动分液漏斗，静置分层后分去水层，用5%碳酸氢钠溶液中和（刚果红作指示剂）。油层再用20%氯化钠溶液洗涤一次，分去水层。粗产品

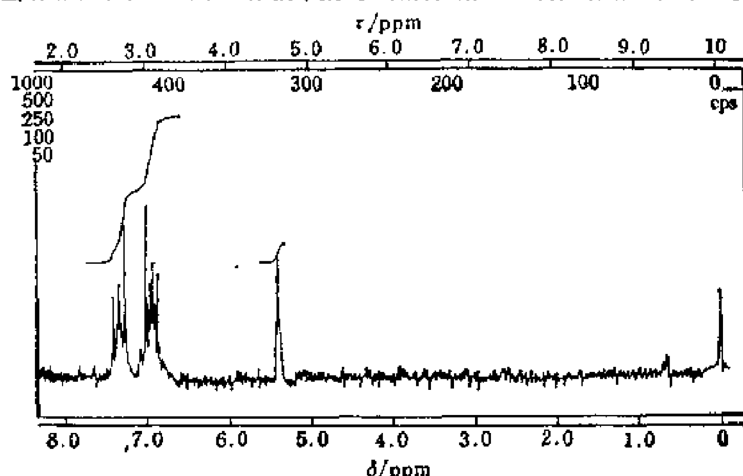


图 4.71　三蝶烯的核磁共振谱图

用少量无水硫酸镁干燥。在常压下蒸馏，收集95—100℃的黄色馏出液。也可进行减压蒸馏，集取约30℃/6.67—8.0kPa(50—60mmHg)的馏分（收集容器须用冰盐冷剂冷却）。

［思考题］

（1）本实验中为什么用亚硝酸异戊酯作邻氨基苯甲酸的重氮化的试剂而不用亚硝酸钠和盐酸的水溶液？

（2）本实验中为什么要选择1,2-二氯乙烷和二乙二醇二乙醚作为反应的溶剂？

（3）本实验中如何除去未反应的蒽？

（复核：焦天权，王清廉）

4.26 催化氢化

催化氢化是一项重要的实验方法。与化学试剂还原比较，它具有反应产物纯、价格低廉、催化剂能反复使用和无环境污染等优点。但催化氢化对反应器要求较高，催化剂的制备或再生操作要求较严格，而且催化剂对各种官能团还原的选择性也受到一定的限制。尽管如此，催化氢化仍然在实验室制备和工业生产中有着广泛的用途。

催化氢化常用的催化剂有铂、钯、铑、铑和镍等。这些催化剂的还原能力不同，同一催化剂也因制备方法不同或使用载体不同有着不同的还原能力，如将铂氯酸或氯化钯在溶液中还原成黑色金属铂或钯称为铂黑或钯黑，将钯黑吸附在活性炭载体上称为钯炭，这些催化剂具有很强的还原能力，尽管能够回收，但价值昂贵。实验室或工业上最常用的氢化催化剂是Raney镍，即用镍铝合金经氢氧化钠溶液处理及洗涤后制得的海绵状的镍，使用时根据氢化对象不同采用不同的处理方法，产生不同的活性。它价格便宜，制备简单，活性也较理想。

普遍接受的催化氢化反应机理认为是氢和有机分子中不饱和键首先被吸附在催化剂表面，被催化剂的活化中心活化后，分步完成加成反应，生成饱和的有机分子，最后从催化剂表面解吸附。由于两个氢原子通常是从不饱和键的同一侧加上去的，因此催化氢化一般是顺式加成。

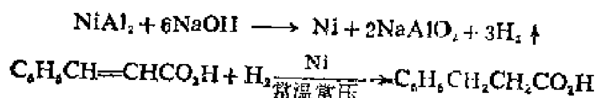
烯烃的结构对反应有着明显的影响，随着不饱和键取代基数目的增多和体积的增大，反应活性降低，氢化速度减慢；取代基电子效应也会影响反应的活性；此外，氢化用的溶剂、反应温度和压力等因素对氢化速度也有明显的影响。由于催化氢化为三相反应——气相（氢气）、固相（催化剂）及液相（溶剂），分子间相互间接触碰撞机会少，所以搅拌或振荡对催化氢化是必不可少的。

本节介绍了用高活性的Raney镍，在常温常压下，用氢气将肉桂酸还原成氢化肉桂酸。反应几乎是定量进行的。生成的氢化肉桂酸熔点为48.5℃，比肉桂酸的熔点（135.6℃）低得多，因此很容易鉴别。也可用纸层析对反应产物进行鉴别。

实验六十五 氢化肉桂酸
(hydrocinnamic acid)

［反应式］

$$NiAl_2 + 6NaOH \longrightarrow Ni + 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$



$$C_6H_5CH{=}CHCO_2H + H_2 \xrightarrow[\text{常温常压}]{Ni} C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$$

［试剂］

5g镍铝合金（含镍40—50%），3g（0.02mol）肉桂酸，氢氧化钠，95%乙醇

[步骤]

1. Raney镍的制备

在500mL烧杯中，放置5g镍铝合金及50mL蒸馏水，旋摇烧杯使混合均匀。然后分批加入8g固体氢氧化钠，并时加旋摇。反应强烈放热，并有大量氢气逸出。控制碱的加入速度，以泡沫不溢出为宜，至无明显的氢气逸出为止。反应物在室温放置10min，然后在70℃水浴中保温0.5h。倾去上层清液，用倾滗法依次以蒸馏水和95%乙醇各洗涤3次，用10mL 95%乙醇覆盖备用。使用时将乙醇倾去，每毫升催化剂含镍约0.6g[1]。

2. 肉桂酸的催化氢化

简易常压催化氢化装置如图4.72所示，由100mL圆底烧瓶（氢化反应瓶）、贮氢筒、分液漏斗（平衡瓶）及电磁搅拌组成。三通活塞1接氢气贮存系统氢气袋[2]，三通活塞2接真空系统。

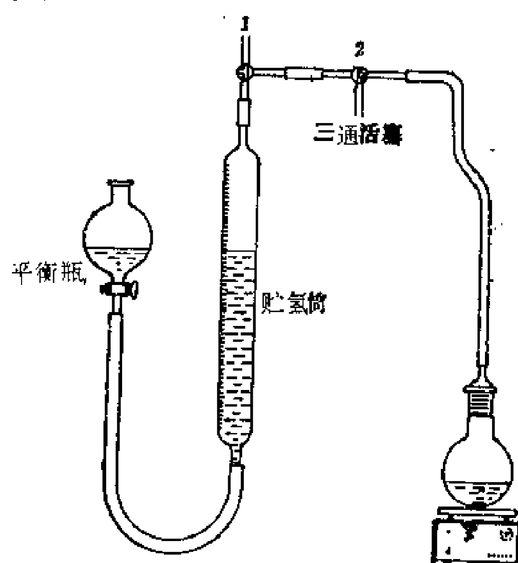


图 4.72 常压催化氢化装置图

用100mL的圆底烧瓶作氢化反应瓶，在瓶内溶解3g肉桂酸于45mL温热的95%乙醇中。冷至室温后加入2mL已制好的催化剂，并用少量乙醇冲洗瓶壁。放入磁棒后塞紧插有导气管的橡皮塞，使与氢化系统相连，检查整个系统是否漏气。

检查的方法是：将整个氢化系统与带有压力计的水泵相连，开启水泵，当抽至一定压力后，关闭水泵，切断与氢气系统的连接，观察压力计的读数是否发生变化。若系统漏气，应逐次检查玻璃活塞、磨口塞是否塞紧及橡皮管连接处是否紧密等。

氢化开始前，旋转活塞1，把盛有蒸馏水的平衡瓶的位置提高，使贮氢筒内充满水，赶尽筒内的空气。关闭活塞1，打开三通活塞2，使与真空系统相连，抽真空排除整个氢化系统内的空气。抽到一定真空度后关闭活塞2，打开与氢气袋相连的活塞1进行充氢。如此抽真空-充氢重复2—3次，即可排除整个系统内的空气[3]。最后再对贮氢筒内进行充氢。方法是：关闭与真空系统相连的活塞2，打开与氢气袋相连的活塞1，使氢气与贮氢筒连通，同时降低平衡瓶的位置，用排水集气法使贮氢筒内充满氢气，关闭活塞1。

取下平衡瓶，使其平面与贮氢筒中水平面高度持平[4]，记下贮氢筒内氢气的体积，即可开始氢化反应。

开动电磁搅拌、记下氢化反应开始的时间，每隔一定时间后，将平衡瓶水平面与贮氢筒内水平面置于同一水平线上，记录贮氢筒内氢气的体积变化，作出时间-吸氢体积曲线（见图4.73）。当吸氢体积无明显变化后，表明反应已经完成。整个氢化反应约需45min—1h。

反应结束后，关闭连接贮氢筒的活塞1，打开与水泵相连的活塞2，放掉系统内的残余氢气。取下氢气瓶，用折叠滤纸滤去催化剂。催化剂应放入指定的回收瓶中，切勿随便扔入废物缸，以免引起着火事故。

将滤液转入100mL圆底烧瓶中，在水浴上尽量蒸去乙醇，趁热将产品倒在一已称重的表面皿内，冷却后即得略带淡绿色或白色的氢化肉桂酸结晶。干燥后称重，产量约2.5g，熔点47—48℃。产物可用纸层析进行鉴别[5]。如需进一步纯化，可减压蒸馏，收集145—147℃/2.4kPa（18mmHg）或194—197℃/10kPa（75mmHg）馏分。

按投入的肉桂酸量计算理论吸氢量[6]，并与实际吸氢量进行比较。

本实验约需4—6h。

［氢化记录格式及示意图］

时间/t	时间间隔	量瓶刻度/mL	间隔吸氢量/mL	总吸氢量/mL
10:00	0	30	0	0
10:10	10′	70	40	40
10:20	10′	120	50	90
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

［注释］

（1）用这种方法制备的催化剂，是略带碱性高活性的催化剂。催化剂的储存导致活性显著降低，故最好新鲜制备，可得到较高的转化率。

催化剂制好后，挑少许于滤纸，上待溶剂挥发后，催化剂能发火自燃，表示活性较好，否则需重新制备。催化剂在滤纸上能起火自燃是必不可少的条件，但起火自燃并不表明活性就一定很好。催化剂活性的大小只能通过自燃的快慢及自燃的程度经验地做出判断，而最主要的是通过在氢化反应中吸氢的速度来判断。

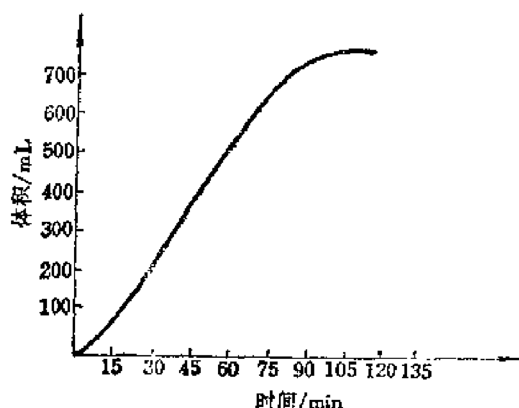


图 4.73 时间-吸氢体积曲线示意图

（2）所用氢气袋由氢气钢瓶进行充氢。使用前应了解氢气袋所承受的最大压力及钢瓶的使用方法。氢气易燃易爆，实验过程中必须注意安全！严格按操作规程进行，并注意室内通风，**熄灭一切火源**。

（3）氢化前须排除系统内的空气，氢化过程严禁空气进入氢化系统内。

（4）反应时，平衡瓶的水平面应略高于贮氢筒内的水平面，以增大反应体系的压力。

（5）取少量肉桂酸和氢化肉桂酸，分别溶于乙醇，并分别在两条15×1.5cm的滤纸上点样，待干燥后用6:40:160（体积比）的浓氨水-水-乙醇展开。当溶剂到达"终止线"时，取出干燥，用溴酚绿（0.2g/100mL）和3%醋酸铅水溶液显色，在蓝色背景上出现黄色样点，计算R_f值。

（6）理论吸氢量可按气态方程$Vp=nRT$计算。

$$V=\frac{nRT}{p}=n\times0.082\times(273+t)\times1000$$

由于新制备的催化剂Raney镍是多孔且表面积很大的海绵状细小固体，氢化过程中，催化剂表面也吸附较多的氢，故实际吸氢量略大于理论吸氢量。

［思考题］

（1）为什么氢化反应过程中，搅拌或振荡速度对氢化速度有显著的影响？

（2）计算氢化3g肉桂酸所需的氢气体积，并以此监测氢化反应的进程。

（复核：王清康，李濂）

4.27 外消旋化合物的拆分

在非手性条件下，由一般合成反应所得的手性化合物为等量的对映体组成的外消旋体，故无旋光性。利用拆分的方法，把外消旋体的一对对映体分成纯净的左旋体和右旋体，即所谓外消旋体的拆分。早在1848年，Louis Pasteur首次利用物理的方法，拆开了一对光学活性酒石酸盐的晶体，从而导致了对映异构现象的发现。但这种方法不适用于大多数外消旋体化合物的拆分。拆分外消旋体最常用的方法是利用化学反应把对映体变为非对映体。如果手性化合物的分子中含有一个易于反应的拆分基团，如羧基或氨基等，就可以使它与一个纯的旋光化合物（拆解剂）反应，从而把一对对映体变成两种非对映体。由于非对映体具有不同的物理性质，如溶解性、结晶性等，利用结晶等方法将它们分离、精制，然后再去掉拆解剂，就可以得到纯的旋光化合物，达到拆分的目的。实际工作中，要得到单个旋光纯的对映体，并不是件容易的事情，往往需要冗长的拆分操作和反复的重结晶才能完成。常用的拆解剂有马钱子碱、奎宁和麻黄素等旋光纯的生物碱（拆分外消旋的有机酸）及酒石酸、樟脑磺酸等旋光纯的有机酸（拆分外消旋的有机碱）。

外消旋的醇通常先与丁二酸酐或邻苯二甲酸酐形成单酯，用旋光醇的碱把酸拆分，再经碱性水解得到单个的旋光性的醇。

此外，还可利用酶对它的底物有非常严格的空间专一性的反应性能，即生化的方法或利用具有光学活性的吸附剂即直接层析法等，把一对光学异构体分开。

对映体的完全分离当然是最理想的，但在实际工作中很难做到这一点，常用光学纯度表示被拆分后对映体的纯净程度，它等于样品的比旋光除以纯对映体的比旋光。

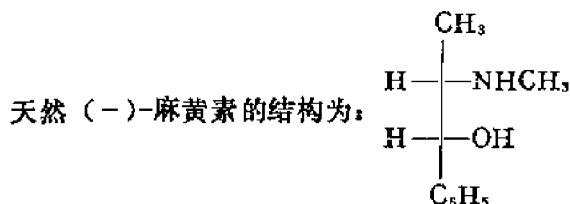
$$\text{光学纯度 (op)} = \frac{\text{样品的}[\alpha]}{\text{纯物质的}[\alpha]} \times 100\%$$

本节介绍了外消旋体苦杏仁酸的拆分及外消旋α-苯乙胺的制备及拆分。

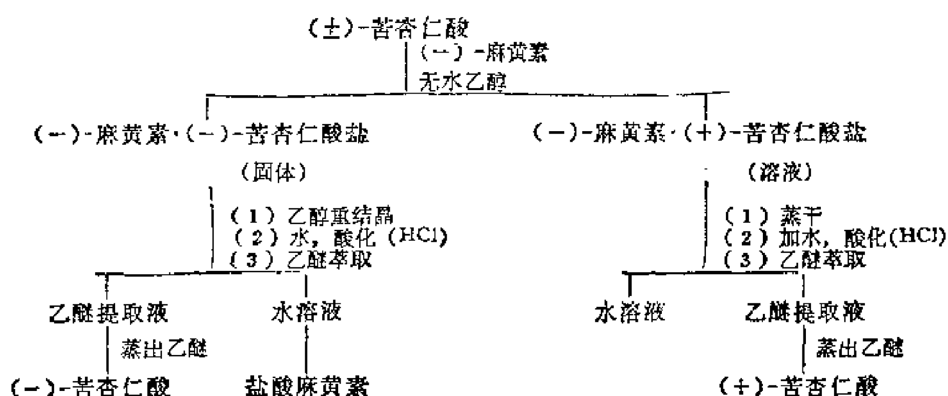
实验六十六　外消旋苦杏仁酸的拆分
(resolution of racemic mandlic acid)

本实验利用天然光学纯的（－）-麻黄素作为拆解剂，它与外消旋体的苦杏仁酸作用，生成非对映体的盐，利用两种非对映体的盐在无水乙醇中的溶解度不同，用分步结晶的方法将它们拆开，然后再用酸处理已拆分的盐，使苦杏仁酸重新游离出来，得到较纯的（－）-和（＋）-苦杏仁酸，并通过旋光度（α）的测定，计算产物的比旋光度[α]和光学纯度（op）。

天然（－）-麻黄素的结构为：



其实验过程可用以下流程图说明。



［试剂］

4.0g (0.02mol) 麻黄素盐酸盐[1]，3.0g (0.02mol) 苦杏仁酸，氢氧化钠，乙醚，无水乙醇，浓盐酸，无水硫酸钠

［步骤］

1．(－)-麻黄素的制备

在50mL锥形瓶中，将4g麻黄素盐酸盐溶于10mL水，加入1g氢氧化钠溶于5mL水的溶液，摇荡混合后，(－)-麻黄素即游离出来。冷却后每次用10mL乙醚萃取两次，合并醚萃取液并用无水硫酸钠干燥。在100mL圆底烧瓶中蒸去乙醚后[2]，即得(－)-麻黄素。

2．外消旋苦杏仁酸的拆分

将上面制得的麻黄碱溶于30mL无水乙醇，然后加入3g苦杏仁酸溶于10mL无水乙醇的溶液，混合均匀后在水浴上隔绝潮气回流1.5—2h。放置至室温让其自然结晶，然后在冰浴中冷却让其结晶完全。抽滤，粗产物用40mL无水乙醇重结晶后得无色结晶约2.2g，熔点165℃。重新用20mL无水乙醇再结晶一次后，得到白色粒状晶体即为(－)-苦杏仁酸·(－)-麻黄素盐，约1.5g，熔点169—170℃。

将得到的非对映体盐溶于10mL水，然后用浓盐酸小心酸化至刚果红试纸变蓝(约需1mL)。酸化后的水溶液每次用10mL乙醚萃取两次，合并醚萃取液，经无水硫酸钠干燥后在水浴上蒸去乙醚，得(－)-苦杏仁酸白色结晶约0.5g，熔点131—132℃。萃取后的水溶液倒入指定的容器内，以便回收麻黄素[3]。

将两次结晶(－)-苦杏仁酸·(－)-麻黄素盐后的乙醇母液在水浴上蒸去乙醇，并用水泵将溶液抽干。残留物中加入20mL水，温热并搅拌使固体溶解，然后小心用浓盐酸酸化至刚果红试剂变蓝。此时若有油状粘稠物出现，可用滤纸滤掉。每次用10mL乙醚萃取两次，合并醚萃取液，经无水硫酸钠干燥后蒸去乙醚，得(＋)-苦杏仁酸[4]。萃取后的水溶液倒入指定容器回收麻黄素。

3．比旋光度的测定

将上面制得的(＋)-及(－)-苦杏仁酸准确称量后，用蒸馏水配成2％的溶液[5]。测定比旋光度，并计算拆分后单个对映体的光学纯度。

纯粹苦杏仁酸的$[\alpha]=\pm156°$。

本实验约需8h。

[注释]

(1) 盐酸麻黄素熔点为216—220℃，$[\alpha]_D^{25}=-33—35.5°$，符合药典要求。我国内蒙包头制药厂和山西大同等制药厂均有商品出售，也可从中药麻黄中提取。

(2) 蒸出的乙醚可用于下一步萃取。

(3) 将萃取后的水溶液在蒸馏瓶中蒸去大部分水，然后移至烧杯中浓缩至一定体积后，冷却结晶，抽滤析出的晶体，干燥，即可回收(—)-麻黄素。

(4) (+)-苦杏仁酸的分离显得更加困难，一般难以得到纯品。故建议安排学生实验时只分离对映异构体之一，即(—)-苦杏仁酸。

(5) 如溶液混浊，需用定量滤纸过滤。

[思考题]

(1) 为提高产物的光学纯度，你认为本实验的关键步骤是什么？

(2) 如果测定苦杏仁酸的旋光度 $\alpha=-6°$，你如何确定其旋光度是 $-6°$ 而不是 $+354°$？

(复核：王清廉，蒋继宗)

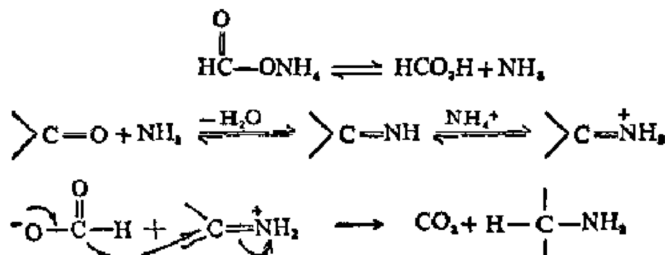
实验六十七 α-苯乙胺制备

(α-phenyl ethylamine)

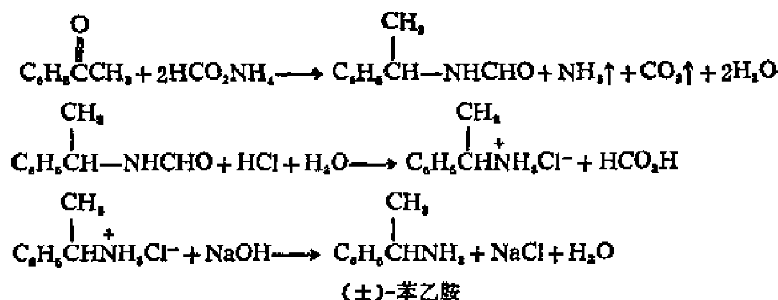
醛或酮在高温下与甲酸铵反应得到伯胺的反应称为R.Leuchart反应。例如：



反应中氨首先与羰基发生亲核加成，接着脱水生成亚胺，亚胺随后被还原生成胺。与还原胺化不同，这里不是用催化氢化，而是用甲酸作为还原剂。反应过程如下：



[反应式]



[试剂]

12g (11.8mL，0.1mol) 苯乙酮，20g (0.32mol) 甲酸铵，氯仿，浓盐酸，氢氧化钠，甲苯

［步骤］

在100mL蒸馏瓶中，加入11.8mL苯乙酮、20g甲酸铵和几粒沸石，蒸馏头上口装上插入瓶底的温度计，侧口连接冷凝管配成简单蒸馏装置。在石棉网上用小火加热反应混合物至150—155℃，甲酸铵开始熔化并分为两相，并逐渐变为均相。反应物剧烈沸腾，并有水和苯乙酮蒸出，同时不断产生泡沫放出氨气。继续缓缓加热至温度到达185℃，停止加热，通常约需1.5 h。反应过程中可能会在冷凝管上生成一些固体碳酸铵，需暂时关闭冷凝水使固体溶解，避免堵塞冷凝管。将馏出物转入分液漏斗，分出苯乙酮层，重新倒回反应瓶，再继续加热1.5 h，控制反应温度不超过185℃。

将反应物冷至室温，转入分液漏斗中，用15mL水洗涤，以除去甲酸铵和甲酰胺，分出*N*-甲酰-α-苯乙胺粗品，将其倒回原反应瓶。水层每次用6mL氯仿萃取两次，合并萃取液也倒回反应瓶，弃去水层。向反应瓶中加入12mL浓盐酸和几粒沸石，蒸出所有氯仿，再继续保持微沸回流30—45min，使*N*-甲酰-α-苯乙胺水解。将反应物冷至室温，如有结晶析出，加入最少量的水使之溶解。然后每次用6mL氯仿萃取3次，合并萃取液倒入指定容器回收氯仿，水层转入100mL三颈瓶。

将三颈瓶置于冰浴中冷却，慢慢加入10 g氢氧化钠溶于20mL水的溶液并加以摇振，然后进行水气蒸馏[1]。用pH试纸检查馏出液，开始为碱性，至馏出液pH＝7为止（为什么?）。约收集馏出液65—80mL。

将含游离胺的馏出液每次用10mL甲苯萃取3次，合并甲苯萃取液，加入粒状氢氧化钠干燥并塞住瓶口[2]。将干燥后的甲苯溶液用滴液漏斗分批加入25mL蒸馏瓶，先蒸去甲苯，然后改用空气冷凝管蒸馏收集180—190℃馏分，产量5—6g。塞好瓶口准备进行拆分实验。

纯粹α-苯乙胺的沸点为187.4℃

本实验约需8 h。

［注释］

（1）水蒸气蒸馏时，玻璃磨口接头应涂上润滑脂以防接口因受碱性溶液作用而被粘住。

（2）游离胺易吸收空气中的二氧化碳形成碳酸盐，故应塞好瓶口隔绝空气保存。

［思考题］

（1）本实验中，还原胺化反应结束后，用水萃取的目的何在？后面的实验中，先后两次用氯仿萃取的目的是什么？

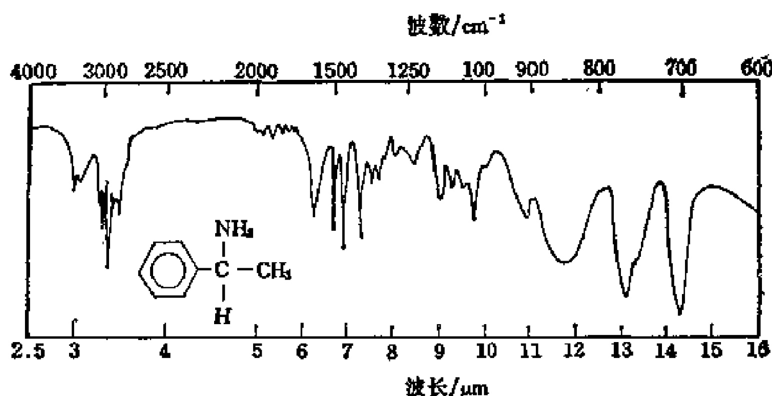


图 4.74 α-苯乙胺的红外光谱图

（2）本实验中，为何在水气蒸馏前要将溶液碱化？如不用水气蒸馏，还可采取什么方法分离出游离的胺？

（复核：王清廉，李瀛）

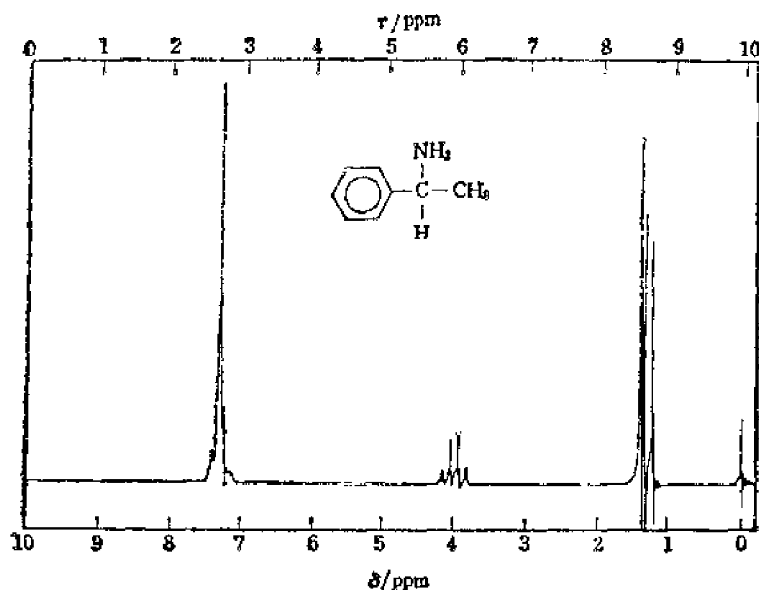
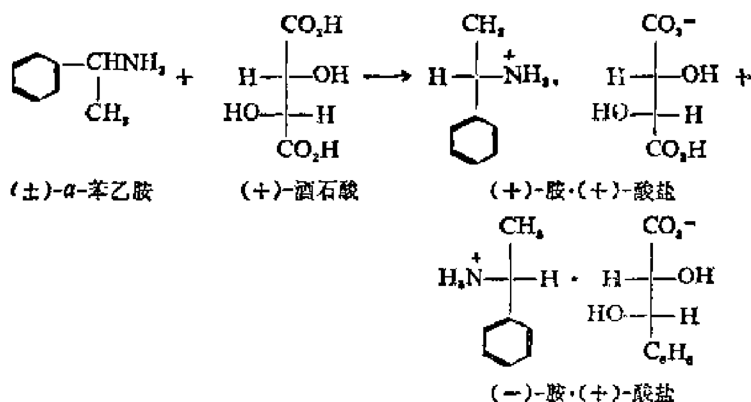


图 4.75 α-苯乙胺的核磁共振谱图

实验六十八 外消旋α-苯乙胺的拆分 (resolution of α-phenylethylamine)

本实验用(+)-酒石酸为拆解剂，它与外消旋α-苯乙胺形成非对映异构体的盐。其反应如下：



旋光纯的酒石酸在自然界颇为丰富，它是酿酒过程中的副产物。由于(−)-胺·(+)-酸非对映体的盐比另一种非对映体的盐在甲醇中的溶解度小，故易从溶液中呈结晶析出，经稀碱处理，使(−)-α-苯乙胺游离出来。母液中含有(+)-胺·(+)-酸盐，原则上经提纯后可以得到另一个非对映体的盐，经稀碱处理后得到(+)-胺。本实验只分离对映异构体之一，即左旋异构

体，因右旋异构体的分离对学生来说显得困难。

［试剂］

6.3g(0.041mol)(+)-酒石酸，5g(0.041mol)α-苯乙胺，甲醇，乙醚，50%氢氧化钠

［步骤］

1. S-(-)-α-苯乙胺的分离

在250mL锥形瓶中，加入6.3g(+)-酒石酸和90mL甲醇，在水浴上加热至接近沸腾（约60℃），搅拌使酒石酸溶解。然后在搅拌下慢慢加入5g α-苯乙胺。须小心操作，以免混合物沸腾或起泡溢出。冷至室温后，将烧瓶塞住，放置24h以上，应析出白色棱状晶体。假如析出针状结晶，应重新加热溶解并冷却至完全析出棱状结晶[1]。抽气过滤，并用少量冷甲醇洗涤，干燥后得(-)-胺·(+)-酒石酸盐约4g。以下步骤为减少操作的困难，可由两个学生将各自的产品合并起来，约为8g盐的晶体。将8g(-)-胺·(+)-酒石酸盐置于250mL锥形瓶中，加入30mL水，搅拌使部分结晶溶解，接着加入5mL50%氢氧化钠，搅拌混合物至固体完全溶解。将溶液转入分液漏斗，每次用15mL乙醚萃取两次。合并醚萃取液，用无水硫酸钠干燥。水层倒入指定容器中回收(+)-酒石酸。

将干燥后的乙醚溶液用滴液漏斗分批转入25mL圆底烧瓶，在水浴上蒸去乙醚，然后蒸馏收集180—190℃馏分[2]于一已称重的锥形瓶中，产量约2—2.5g，用塞子塞住锥形瓶准备测定比旋光度。

2. 比旋光度的测定

因制备规模限制，产生的纯胺数量不足以充满旋光管，故必须用甲醇加以稀释。用移液管量取10mL甲醇于盛胺的锥形瓶中，摇振使胺溶解。溶液的总体积非常接近10mL加上胺的体积，或者是后者的质量除以其密度（d=0.9395），两个体积的加合值在本步骤中引起的误差可勿略不计。根据胺的质量和总体积，计算出胺的浓度(g/mL)。将溶液置于2cm的样品管中，测定旋光度及比旋光度，并计算拆分后胺的光学纯度。纯S-(-)-α-苯乙胺的$[\alpha]_D^{25}=-39.5°$。

本实验约需4—6h。

［注释］

（1）必须得到棱状晶体，这是实验成功的关键。如溶液中析出针状晶体，可采取如下步骤。

① 由于针状晶体易溶解，可加热反应混合物到恰好针状结晶已完全溶解而棱状结晶尚未开始溶解为止，重新放置过夜。

② 分出少量棱状结晶，加热反应混合物至其余结晶全部溶解，稍冷后用取出的棱状晶体种晶。如析出的针状晶体较多时，此方法更为适宜。如有现成的棱状结晶，在放置过夜前接种更好。

（2）蒸馏α-苯乙胺时，容易起泡，可加入1—2滴消泡剂（聚二甲基硅烷10^{-3}%的己烷溶液）。

作为一种简化处理，可将干燥后的醚溶液直接过滤到一已事先称重的圆底烧瓶中，先在水浴上尽可能蒸去乙醚，再用水泵抽去残留的乙醚。称量烧瓶即可计算出(-)-α-苯乙胺的质量。省去了进一步的蒸馏操作。

［思考题］

你认为本实验中关键步骤是什么？如何控制反应条件才能分离出纯的旋光异构体？

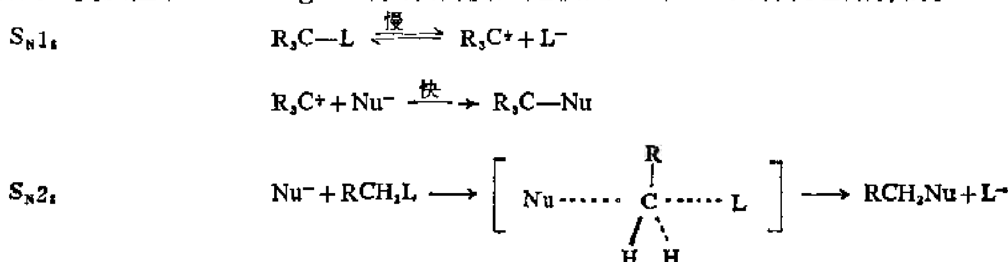
（复核：王清廉，蒋继宗）

4.28 饱和碳原子上的亲核取代反应和动力学测定

本节涉及了两个有关反应动力学的实验内容，即饱和碳原子上的亲核取代反应——亲核试剂的竞争和动力学的测定——叔丁基氯的溶剂解。期望通过生动具体的实验，加深学生对反应讥理及影响反应的因素的理解，并掌握一些简单的测定反应速度和动力学的方法。

实验六十九 亲核取代反应——亲核试剂的竞争 (nucleophilic substitution reaction of competing nucleophiles)

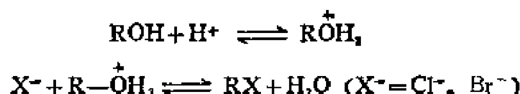
饱和碳上的亲核取代反应是一类在合成上用途极为广泛的反应，也是反应机理研究得比较透彻的一类反应。C. K. Ingold等人认为反应是按照S_N1和S_N2两种机理进行的。



反应究竟按哪一种机理进行及反应速率的快慢则取决于底物的结构、亲核试剂的亲核性、离去基团的碱性和反应介质溶剂等因素。

本实验中用正丁醇和叔丁醇进行不同卤素离子的卤代竞争反应。卤离子来源于氯化铵和溴化铵，这两种亲核试剂同时以等物质的量浓度存在于每一反应中，彼此竞争着与底物作用。

醇羟基是碱性较强的难于离去的基团，因此不容易直接被卤素取代，但在酸性介质中醇的亲核取代反应很容易进行。第一步醇羟基质子化生成𨦡盐，然后一个非常稳定的水分子作为离去离团被卤素置换出来。



$$X^- + R—\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons RX + H_2O \quad (X^- = Cl^-, Br^-)$$

对正丁醇来说，反应是按S_N2机理进行的，不同卤离子的反应速率分别为：

$$反应速率_{Cl} = k_{Cl}[Cl^-][ROH] \tag{1}$$

$$反应速率_{Br} = k_{Br}[Br^-][ROH] \tag{2}$$

(1)式除以(2)式得：

$$\frac{反应速率_{Cl}}{反应速率_{Br}} = \frac{k_{Cl}[Cl^-]}{k_{Br}[Br^-]} \tag{3}$$

假定RCl和RBr是醇与卤离子反应的唯一产物，则反应速率与生成的卤代烷的浓度成正比。

$$\frac{反应速率_{Cl}}{反应速率_{Br}} = \frac{[RCl]}{[RBr]} \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式得：

$$\frac{k_{Cl}}{k_{Br}}=\frac{[RCl][Br^-]}{[RBr][Cl^-]} \tag{5}$$

由于实验是在过量的相同物质的量的氯离子和溴离子存在下进行的，可以近似地认为卤离子的浓度无显著的变化，因此

$$\frac{k_{Cl}}{k_{Br}}=\frac{[RCl]}{[RBr]} \tag{6}$$

这样，分别测定生成的卤代烷的量就可以测得反应的相对速率。在酸性介质中，卤离子与伯醇反应的相对速率为$I^->Br^->Cl^-$。

叔丁醇以S_N1的机理进行反应，故反应速率与亲核试剂的浓度无关。

本实验可安排学生同时或分别用正丁醇和叔丁醇进行不同卤素离子的亲核取代反应。

[试剂]

9.5g(0.18mol)氯化胺，17.5g(0.18mol)溴化铵，4g(5mL，0.054mol)正丁醇和叔丁醇，浓硫酸，碳酸钠，无水氯化钙

[步骤]

1．溶剂——亲核介质的配制

在250mL锥形瓶中放置50g碎冰，小心加入38mL浓硫酸，放置冷却。仔细称取9.5g氯化铵和17.5g溴化铵，研细后置于一500mL锥形瓶中，在摇荡下，分批加入配制的硫酸溶液。用力摇振混合物使产生的盐溶解，必要时可在水浴上温热或补加5mL水。待配制的溶液稍冷后，量取35mL转入一洁净的分液漏斗中塞好备用。其余溶液转入250mL圆底烧瓶，并用干净的塞子塞好。此时可能会在分液漏斗或烧瓶中析出固体沉淀，不必耽心，在下面反应过程中，固体将会溶解。

2．亲核试剂与正丁醇的竞争反应

在已加入溶剂——亲核介质的圆底烧瓶中加入5.0mL正丁醇和几粒沸石，装上回流冷凝管，并在冷凝管上口连接气体吸收装置（用水作酸气吸收剂），用小火加热使反应物微沸1.5h。注意保持回流圈应低于冷凝管的四分之一，剧烈回流可能导致损失产物。此间可进行第二个竞争反应。

回流结束后，稍冷，将反应瓶置于冰浴中进一步冷却并加以摇振，然后将反应物小心转入分液漏斗，分出水层[1]。如反应瓶中有固体析出，可弃去，此固体为无机盐。有机相用等体积的水洗一次，然后用等体积硫酸洗涤两次，再用等体积的水洗一次，接着用10mL饱和碳酸氢钠溶液洗涤，之后用无水氯化钙干燥。待溶液清亮后滤入一已称重的锥形瓶，用干净的磨口塞塞好，以防卤代烷挥发，称重后做组成分析。

3．亲核试剂与叔丁醇的竞争反应

用温热[2]的10mL量筒仔细量取5.0mL叔丁醇，加入到已装有溶剂——亲核介质的分液漏斗中，加上塞子，小心摇荡几下并及时放气，重复几次至压力基本平衡。然后倒转漏斗，剧烈摇振2min，并注意及时放气，此时溶液中析出的固体将会溶解。静置分层，将下层有机相放入一锥形瓶中，小心操作，尽量收集有机相勿让水放入瓶内。有机相再用水洗一次。然后在锥形瓶中加入1g固体碳酸氢钠并加以摇荡，待停止起泡溶液清亮后小心倾滗于一锥形瓶（注意勿让固体进入），用洁净的磨口塞好，称重后做组成分析。

4．产物含量分析

用下列方法测定产物的相对含量：

（1）用测定折光率确定混合物的组成　此法是基于两种或多种液体混合物的各个组分沸点接近、结构相似、极性较小时，混合物的折光率常常近似的与它们的物质的量组成呈线性关系。

首先需绘制物质的量组成与折光率的工作曲线。用纯的1-氯丁烷与1-溴丁烷配成几种不同物质的量组成的混合液，在20℃时分别测定纯样品和各种混合样品的折光率，然后根据表中数据绘制工作曲线如图4.76。

测定反应混合物在20℃时的折光率，从线性关系图中查得混合物的组成，纯样品的折光率（n_D^{20}）如下：

1-氯丁烷	1.4015	叔丁基氯	1.3877
1-溴丁烷	1.4396	叔丁基溴	1.4280

如测定温度不等于20℃时，须对折光率加以校正。每高出1℃时，测定的读数加0.004，低于20℃，减去同样的数值。

n-C_4H_9Cl的摩尔分数	n_D^{20}
1.000	1.4015
0.498	1.4220
0.252	1.4310
0.181	1.4331
0.051	1.4385
0.019	1.4398
0.000	1.4402

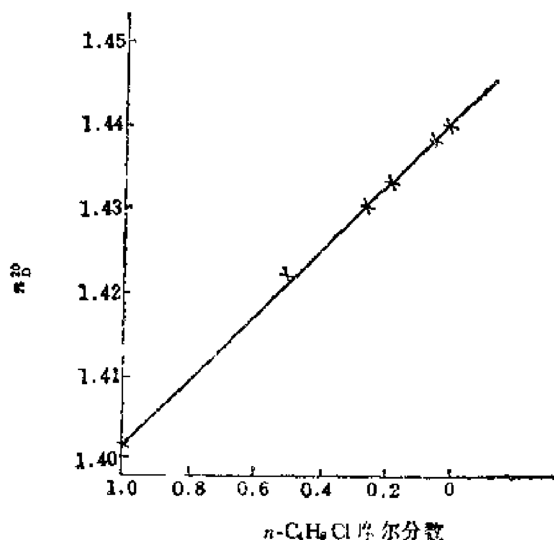


图 4.76　n-C_4H_9Cl在混合物的含量

（2）用气相色谱法确定混合物的组成　本实验采取计算峰面积的方法。由于峰面积之比为混合物物质的量之比，比较两个峰的面积即可确定混合液的组成。

测试条件：

色谱仪：102G气相色谱仪，用热导池作检测器；

色谱柱：不锈钢色谱柱（200cm×3mm），填充物为15%（质量比）邻苯二甲酸二壬酯或15%SE-30涂于201红色担体（60—80目）；

色谱条件：柱温80℃，气化温度120℃，载气20mL/min氮气。

实验结果统计表明，1-氯丁烷的相对物质的量含量一般在13%—16%，叔丁基氯约为44%—46%。

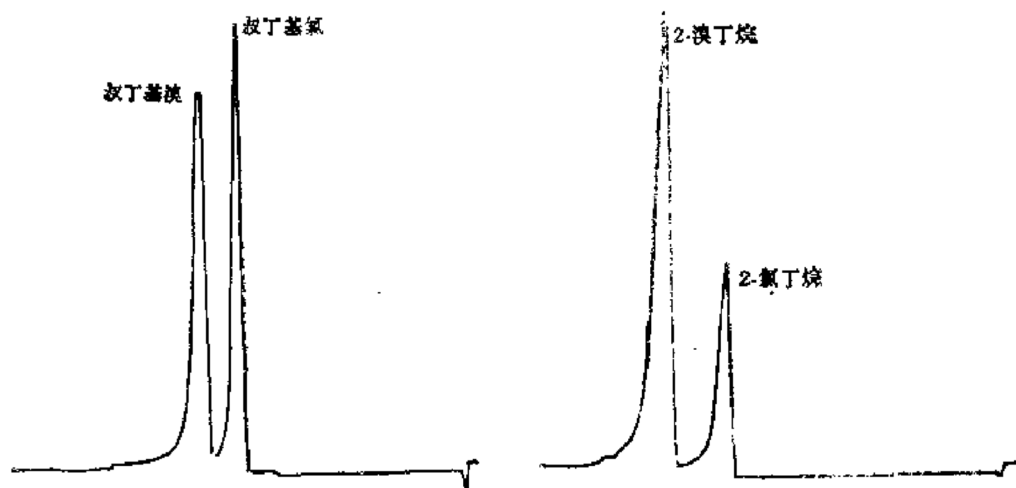


图 4.77 叔丁基氯和叔丁基溴的气相色谱图　　　图 4.78 2-氯丁烷和2-溴丁烷的气相色谱图

本实验约需8 h。

[注释]

（1）如反应不完全，未作用的正丁醇有时会形成另一个有机相，使分液漏斗中出现三层。此时可加入10mL水，摇振混合物，静置分层后分出下层有机相。

（2）叔丁醇的熔点为25.5℃，为防止固化和转移时的损失，故需将量筒温热。

[思考题]

（1）用伯醇和叔醇进行竞争反应时，得到了不同的结果，为什么？

（2）根据实验结果，氯离子和溴离子哪一个是更强的亲核试剂？为什么？

（3）如用仲丁醇进行卤代竞争反应，你预料会得到什么结果？

（4）如用DMSO代替水作反应介质，你预料产物组成会出现什么变化？

（5）产物组成也可用NMR谱来分析，根据是什么？

（复核：曹小平，毛海涛）

实验七十　叔丁基氯的水解
(hydrolysis of *t*-butyl chloride)

不同条件下反应速率的测定（反应动力学）为反应机理提供了重要的线索。叔卤代烷的水解或溶剂解是典型的S_N1反应，反应速率主要受下列因素的影响，本实验将这些影响因素进行观察和验证。

溶剂　溶剂性质对S_N1反应速率影响很大，溶剂极性和质子化性质的增加都有利加速反应。极性大的溶剂更容易通过溶剂化作用稳定反应的过渡态。

温度　温度的变化直接影响反应速率。估计温度每上升10℃，反应速率提高一倍。

浓度　S_N1反应是动力学一级反应，反应速率与反应物（卤代烷）的浓度成正比，而反应的速率常数与反应物的浓度无关。

底物　底物中烷基的结构和离去基团的碱性都会对反应速率产生明显的影响。

由于S_N1反应决定速率的步骤仅包含卤代烷，所以反应速率与亲核试剂的浓度无关，而只与底物的浓度成正比。

$$\text{反应速率}=k[\text{RCl}] \tag{1}$$

速率常数k是给定条件下反应进行慢的标志，对比较彼此类似的反应是一个重要的数值。它等于单位浓度下的反应速率，与反应物的浓度无关，只与反应温度、溶剂和底物的结构有关。

由于浓度随时间不断变化，将（1）式微分后为：

$$\frac{-\mathrm{d}[\text{RCl}]}{\mathrm{d}t}=k[\text{RCl}] \tag{2}$$

将(2)式经移项和积分后可得到如下结果：

$$\frac{-\mathrm{d}[\text{RCl}]}{[\text{RCl}]}=k\mathrm{d}t \tag{3}$$

$$-\int_{[\text{RCl}]_0}^{[\text{RCl}]}\frac{\mathrm{d}[\text{RCl}]}{[\text{RCl}]}=\int_0^t \mathrm{d}t \tag{4}$$

这里$[\text{RCl}]_0$是叔丁基氯的起始浓度，并且由于

$$\int\frac{\mathrm{d}x}{x}=\ln x \quad \text{和} \quad \int k\mathrm{d}t=kt$$

所以

$$-\ln\frac{[\text{RCl}]}{[\text{RCl}]_0}=kt \tag{5}$$

即

$$kt=2.303\ \lg\frac{[\text{RCl}]_0}{[\text{RCl}]} \tag{6}$$

根据方程式(6)，可以采用不同的方法测定反应的速率常数。本实验中由于时间限制，我们将测定反应完成10%所需要的时间来进行计算。时间是由加入的氢氧化钠的物质的量来控制的。由于在t时还有90%的底物尚未反应，所以[RCl]在t时的浓度为：

$$[\text{RCl}]=0.9[\text{RCl}]_0 \tag{7}$$

将(7)代入方程式(6)，于是

$$kt=2.303\ \lg\frac{[\text{RCl}]_0}{0.9[\text{RCl}]_0}=2.303\ \lg\frac{1}{0.9}$$

$$k=\frac{0.104}{t} \tag{8}$$

其中时间单位是s，k值的单位是s^{-1}。

实验中加入氢氧化物的量（物质的量）为叔丁基氯的十分之一，这样就可以确保测定10%叔丁基氯溶剂解所需要的时间。当溶剂解完成10%时，生成的盐酸中和了生成的氢氧化钠。反应中可加入酸碱指示剂溴百里酚蓝，通过指示剂颜色的变化，可简便地测定出反应生成的盐酸量即叔丁基氯消耗的量。因此，准确地观察和判断指示剂的颜色的变化是实验的关键。

采用丙酮作为反应溶剂是由于丙酮对卤代烷有良好的溶解性，反应速度较快且与底物不发生作用。

由于反应速度对温度的变化非常敏感，为了减小实验的误差，反应最好在水浴中进行，并尽可能保持温度的恒定，特别是温度升高时，反应时间缩短，更要引起注意。

实验中碱的加入量也关系到实验的成败。因为速率常数的计算是以反应完成10%为依据的，所以要用吸量管准确量取卤代烷和氢氧化钠溶液。

本实验最好由两个学生合作完成，一个人观察指示剂颜色的变化，一个计时并记录数据。

[试剂]

0.10mol/L叔丁基氯-丙酮溶液，0.10mol氢氧化钠水溶液，0.2%溴百里酚蓝丙酮溶液

[步骤]

1．叔丁基氯的水解反应

在三个25mL干燥清洁的锥形瓶中，用1.0mL的移液管加入0.30mL0.10mol/L的氢氧化钠溶液，接着用10mL的量筒加入6.7mL蒸馏水和2滴0.2%溴百里酚蓝的丙酮溶液，摇匀后塞好瓶子，记作A。在另外三个25mL的锥形瓶中，用10mL的吸量管加入3.0mL0.10mol/L叔丁基氯的丙酮溶液，塞好瓶子，计作B。

将瓶A和瓶B置于水浴中，调节锥形瓶的高度，使水浴水平面到瓶颈以下，用铁夹固定，记录水浴温度。时加摇动锥形瓶，使反应物温度达到平衡。5min之后，从水浴中取出瓶B，拭干瓶壁上的水，尽快将瓶B中的溶液加到瓶A中，同时启动秒表。摇荡约10 s，使反应混合物混匀，溶液一旦混合反应即很快进行。观察溶液由蓝变黄时，立即停止秒表，记录反应所需的时间。重复这一操作2—3次，时间值的平均误差不能超过2—3 s。取时间平均值，代入方程式(8)中，计算k值。

2．选做实验

完成上述实验之后，可根据指导教师建议视情况选做以下实验：

（1）反应物浓度的影响

测定反应物叔丁基氯为上述实验二分之一时的速率常数k，反应步骤同上，只需在瓶A中再加10mL30%丙酮水溶液。记录叔丁基氯在此条件下进行10%水解所需的时间。从计算结果了解反应速度是否取决于反应物的浓度。

（2）溶剂极性的影响

在80%水-20%丙酮中进行水解反应。为此，加入2mL0.15mol/L叔丁基氯的丙酮溶液和0.3mL0.1mol/L氢氧化钠水溶液和7.7mL水，反应步骤同上，计算k值，从计算结果了解反应速率与溶剂极性的关系。

（3）反应温度的影响

用恒温水浴控制在高于室温10℃和低于室温10℃两种温度条件下，重复第一部分实验。两个锥形瓶混合前必须使锥形瓶在水浴中恒温5min以上。计算相应温度下的k值。从计算结果了解温度对反应速率的影响。

（4）反应物结构的影响

用叔戊基氯（2-甲基-2-氯丁烷）和叔丁基溴代替叔丁基氯重复第一部分实验，分别计算k值。了解反应速率与反应物结构之间的关系。

反应物	溶剂组成 (体积%)	反应温度 / ℃	溶剂解的时间 t/s				反应速率常数 k/s⁻¹
			1	2	3	平均	

本实验约需6—8 h。

[思考题]

(1) 结合本实验的实验结果，试总结S_N1反应中反应物浓度、溶剂、温度及反应物结构等因素对反应速率常数的影响。

(2) 本实验的副反应是什么？副反应对实验结果有何影响？

(3) 预计下列两组化合物进行溶剂解反应时的相对速率：

① $(CH_3)_3CCl$和$(C_6H_5)_3CCl$

② $CH_3CH_2OCH_2Cl$和$CH_3OCH_2CH_2Cl$

(复核：曹小平，吴海涛)

4.29 天然产物的提取

凡从天然植物或动物资源衍生出来的物质称为天然产物。人类对存在于自然界的有机化合物一直有着浓厚的兴趣，许多天然产物显示了惊人的生理效能，可以作为药物。例如，从植物中提取出的生物碱——奎宁曾经从疟疾的肆虐中拯救了千百万人的生命，吗啡碱是一个最早使用的镇痛剂，另一些植物则产生有价值的调味品、香料和染料。早期有机化学的研究主要是围绕天然产物的分离和鉴定展开的，即使在今天，寻求具有特殊结构与性质特别并用于人类健康的天然产物化学仍然是有机化学一个十分活跃的领域。

天然产物种类繁多，根据它们的结构特征一般可分为四大类，即碳水化合物、类脂化合物、萜类和甾族化合物及生物碱，其中生物碱是种类和变化最多的含氮碱性有机化合物。

天然产物的分离提纯和鉴定是一项颇为复杂的工作。有机化学中常用的萃取、蒸馏、结晶等提纯方法曾经在分离天然产物过程中发挥了重要的作用，现在各种色谱手段如薄层层析、柱层析、气液色谱及高压液相色谱等已越来越多地用于天然产物粗品的分离。各种波谱技术与化学方法结合，已使天然产物结构测定大为方便。仿效天然产物进行的各种合成也取得了引人注目的成果。

我国有着极为丰富的中草药资源，为了有效地合理地利用这一资源，对中草药有效成功的研究就显得十分必要，在这方面我国科学工作者已取得了可喜的进展。

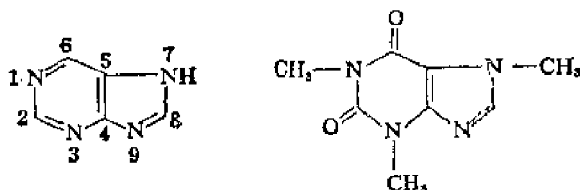
为了使学生对天然产物的分离提取有一个初步的概念，本节选入了从茶叶中提取咖啡碱、植物天然色素的分离及从烟叶中提取尼古丁等实验。

实验七十一 从茶叶中提取咖啡因 (extraction of caffeine from tea)

茶叶中含有多种生物碱，其中以咖啡碱（又称咖啡因）为主，约占1%—5%。另外还含有

11%—12%的丹宁酸（又名鞣酸），0.6%的色素、纤维素、蛋白质等。咖啡碱是弱碱性化合物，易溶于氯仿（12.5%）、水（2%）及乙醇（2%）等。在苯中的溶解度为1%（热苯为5%）。丹宁酸易溶于水和乙醇，但不溶于苯。

咖啡碱是杂环化合物嘌呤的衍生物，它的化学名称是1,3,7-三甲基-2,6-二氧嘌呤，其结构式如下：



嘌呤　　　　咖啡因

（1,3,7-三甲基-2,6-二氧嘌呤）

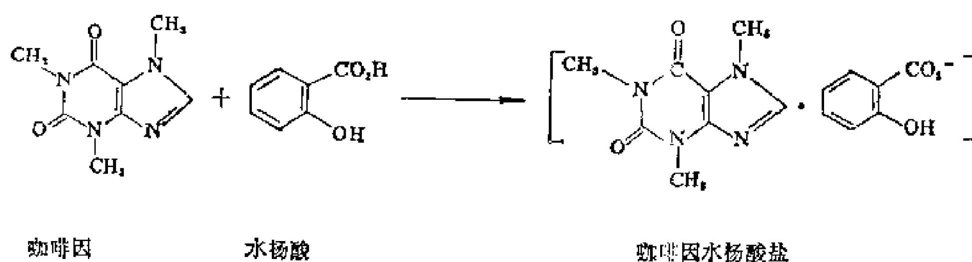
含结晶水的咖啡因系无色针状结晶，味苦，能溶于水、乙醇、氯仿等。在100℃时即失去结晶水，并开始升华，120℃时升华相当显著，至178℃时升华很快。无水咖啡因的熔点为234.5℃。

为了提取茶叶中的咖啡因，往往利用适当的溶剂（氯仿、乙醇、苯等）在脂肪提取器中连续抽提，然后蒸去溶剂，即得粗咖啡因。

粗咖啡因还含有其它一些生物碱和杂质，利用升华可进一步提纯。

工业上，咖啡因主要通过人工合成制得。它具有刺激心脏、兴奋大脑神经和利尿等作用，因此可作为中枢神经兴奋药。它也是复方阿斯匹林（APC）等药物的组分之一。

咖啡因可以通过测定熔点及光谱法加以鉴别。此外，还可以通过制备咖啡因水杨酸盐衍生物进一步得到确证。咖啡因作为碱，可与水杨酸作用生成水杨酸盐，此盐的熔点为137℃。



咖啡因　　水杨酸　　咖啡因水杨酸盐

实验方法（一）

[试剂]

10 g茶叶，95%乙醇，生石灰

[步骤]

按图3.31装好提取装置[1]。称取10 g茶叶末，放入脂肪提取器的滤纸套筒中[2]，在圆底烧瓶中加入75mL 95%乙醇，用水浴加热，连续提取2—3h[3]。待冷凝液刚刚虹吸下去时，立即停止加热。稍冷后，改成蒸馏装置，回收提取液中的大部分乙醇[4]。趁热将瓶中的残液倾入蒸

发皿中，拌入3—4g[5]生石灰粉，使成糊状，在蒸气浴上蒸干，其间应不断搅拌，并压碎块状物。最后将蒸发皿放在石棉网上，用小火焙炒片刻，务使水分全部除去。冷却后，擦去沾在边上的粉末，以免在升华时污染产物。取一只口径合适的玻璃漏斗，罩在隔以刺有许多小孔滤纸的蒸发皿上，用砂浴小心加热升华[6]。控制砂浴温度在220℃左右。当滤纸上出现许多白色毛状结晶时，暂停加热，让其自然冷却至100℃左右。小心取下漏斗，揭开滤纸，用刮刀将纸上和器皿周围的咖啡因刮下。残渣经拌和后用较大的火再加热片刻，使升华完全。合并两次收集的咖啡因，称重并测定熔点。

纯粹咖啡因的熔点为234.5℃。

本实验约需4—6 h。

实验方法（二）

［试剂］

25 g茶叶，20 g碳酸钠，二氯甲烷

［步骤］

在600mL烧杯中，配置20g碳酸钠溶于250mL蒸馏水的溶液。称取25 g茶叶，用纱布包好后放入烧杯内，在石棉网上用小火煮沸0.5 h。注意勿使溶液起泡溢出。稍冷后（约50℃），将黑色提取液小心倾滗至另一烧杯中。冷至室温后，转入500mL分液漏斗。加入50mL二氯甲烷摇振1min，静置分层，此时在两相界面处产生乳化层[7]。在一小玻璃漏斗的颈口放置一小团棉花，棉花上放置约1cm厚的无水硫酸镁，从分液漏斗直接将下层的有机相滤入一干燥的锥形瓶，并用2—3mL二氯甲烷涮洗干燥剂。水相再用50mL二氯甲烷萃取一次，分层后通过重新加入的干燥剂。如过滤后的有机相混有少量的水，可重复上述操作一次，收集于锥形瓶中的有机相应是清亮透明的。

将干燥后的萃取液分批转入50mL圆底烧瓶，加入几粒沸石，在水浴蒸馏回收二氯甲烷，并用水泵将溶剂抽干。含咖啡因的残渣用丙酮-石油醚重结晶。将蒸去二氯甲烷的残渣溶于最少量的丙酮[8]，慢慢向其中加入石油醚（60—90℃），到溶液恰好混浊为止，冷却结晶，用玻璃丁漏斗抽滤收集产物。干燥后称重并计算收率。

附：咖啡因水杨酸盐衍生物的制备

在试管中加入50mg咖啡因、37mg水杨酸和4mL甲苯，在水浴上加热摇振使其溶解，然后加入约1mL石油醚（60—90℃），在冰浴中冷却结晶。如无晶体析出，可用玻棒或刮刀磨擦管壁。用玻璃钉漏斗过滤收集产物，测定熔点。纯盐的熔点为137℃。

本实验约需4—6 h。

［注释］

（1）脂肪提取器的虹吸管极易折断，装置仪器和取拿时须特别小心。

（2）滤纸套大小既要紧贴器壁，又能方便取放，其高度不得超过虹吸管；滤纸包茶叶末时要严谨，防止漏出堵塞虹吸管；纸套上面折成凹形，以保证回流液均匀浸润被萃取物。

（3）若提取液颜色很淡时，即可停止提取。

（4）瓶中乙醇不可蒸得太干，否则残液很粘，转移时损失较大。

（5）生石灰起吸水和中和作用，以除去部分酸性杂质。

（6）在萃取回流充分的情况下，升华操作是实验成败的关键。升华过程中，始终都需用小火间接加热。如温度太高，会使产物发黄。注意温度计应放在合适的位置，使正确反映出升华的温度。

如无砂浴，也可用简易空气浴加热升华，即将蒸发皿底部稍离开石棉网进行加热。并在附近悬挂温度计指示升华温度。

（7）乳化层通过干燥剂无水硫酸镁时可被破坏。

（8）如残渣中加入6mL丙酮温热后仍不溶解，说明其中带入了无水硫酸镁。应补加丙酮至20mL，用折叠滤纸过滤除去无机盐，然后将丙酮溶液蒸发至5mL，再滴加石油醚。

［思考题］

（1）提取咖啡因时，方法（一）中用到生石灰，方法（二）中用到碳酸钠，它们各起什么作用？

（2）从茶叶中提取出的粗咖啡因有绿色光泽，为什么？

（3）方法（二）中蒸馏回收二氯甲烷时，馏出液为何出现混浊？

（复核：顾尚香，王清廉）

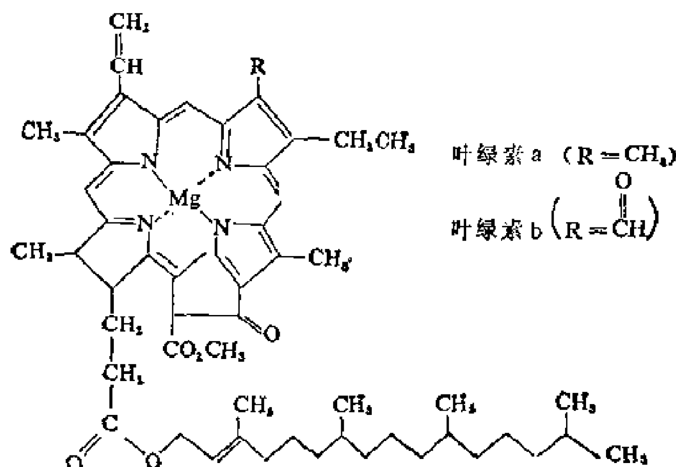
实验七十二　菠菜色素的提取和色素分离
(extraction of pigments from spinach and chromagraphic isolation)

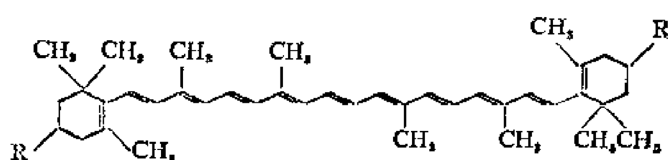
绿色植物如菠菜叶中含有叶绿素（绿）、胡萝卜素（橙）和叶黄素（黄）等多种天然色素。

叶绿素存在两种结构相似的形式即叶绿素 a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) 和叶绿素b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$)，其差别仅是 a 中一个甲基被 b 中的甲酰基所取代。它们都是吡咯衍生物与金属镁的络合物，是植物进行光合作用所必需的催化剂。植物中叶绿素 a 的含量通常是 b 的 3 倍。尽管叶绿素分子中含有一些极性基团，但大的烃基结构使它易溶于醚、石油醚等一些非极性的溶剂。

胡萝卜素 ($C_{40}H_{56}$) 是具有长链结构的共轭多烯。它有三种异构体，即 α-、β-和 γ-胡萝卜素，其中 β-异构体含量最多，也最重要。生长期较长的绿色植物中，异构体中 β-体的含量多达90%。β-体具有维生素A的生理活性，其结构是两分子维生素A在链端失去两分子水结合而成的。在生物体内，β-体受酶催化氧化即形成维生素A。目前 β-体已可进行工业生产，可作为维生素A使用，也可作为食品工业中的色素。

叶黄素 ($C_{40}H_{56}O_2$) 是胡萝卜素的羟基衍生物，它在绿叶中的含量通常是胡萝卜素的两倍。与胡萝卜素相比，叶黄素较易溶于醇而在石油醚中溶解度较小。





β-胡萝卜素（R=H） 叶黄素（R=OH）



维生素A

本实验将从菠菜中提取上述几种色素，并通过薄层层析和柱层析进行分离。有条件的，可进行β-胡萝卜素的紫外光谱测定。

[试剂]

硅胶G，中性氧化铝，95%乙醇，石油醚（60—90℃），丙酮，乙酸乙酯，菠菜叶

[步骤]

1．菠菜色素的提取

称取20g洗净后用滤纸吸干的新鲜（或冷冻）的菠菜叶，用剪刀剪碎并与20mL甲醇拌匀，在研钵中研磨约5min，然后用布氏漏斗抽滤菠菜汁，弃去滤液。

将菠菜汁放回研钵，每次用20mL 3:2（体积比）的石油醚-甲醇混合液萃取两次，每次需加以研磨并且抽滤。合并深绿色萃取液，转入分液漏斗，每次用10mL水洗涤两次，以除去萃取液中的甲醇。洗涤时要轻轻旋荡，以防止产生乳化。弃去水-甲醇层，石油醚层用无水硫酸钠干燥后滤入圆底烧瓶，在水浴上蒸去大部分石油醚至体积约为1mL为止。

2．薄层层析

取四块显微载玻片，用硅胶G经0.5%羧甲基纤维素钠调制后制板，晾干后在110℃活化1h。

展开剂（a）石油醚-丙酮=8:2(体积比)

（b）石油醚-乙酸乙酯=6:4(体积比)

取活化后的层析板，点样后，小心放入预先加好选定展开剂的广口瓶内。瓶的内壁贴一张高5cm，绕周长约4/5的滤纸，下部浸入展开剂中，盖好瓶盖。待展开剂上升至规定高度时，取出层析板，在空气中晾干，用铅笔做出标记。

分别用展开剂a和b展开，比较不同展开剂系统的展开效果。观察斑点在板上的位置并排列出胡萝卜素、叶绿素和叶黄素的R_f值的大小次序。注意更换展开剂时，须干燥层析瓶，不允许前一种展开剂带入后一系统。

3．柱层析

在20×1.0cm的层析柱中，加15cm高的石油醚。另取少量脱脂棉，先在小烧杯内用石油醚浸湿，挤压以驱除气泡，然后放在层析柱底部，在它上面加一片直径比柱略小的圆形滤纸。将20g层析用的中性氧化铝(150—160目)，从玻璃漏斗中缓缓加入，小心打开柱下活塞，保持石油醚高度不变，流下的氧化铝在柱子中堆积。必要时用装在玻棒上的橡皮塞轻轻在层析柱的周围敲击，使吸附剂装得平整致密。柱中溶剂面，由下端活塞控制，不使满溢，更不能让干。装完后，上面再加一片圆形滤纸，打开下端活塞，放出溶剂，直到氧化铝表面剩下1—2mm高为

止（注意！在任何情况下，氧化铝表面不得露出液面）。

将上述菠菜色素的浓缩液，用滴管小心地加到层析柱顶部，加完后，打开下端活塞，让液面下降到柱面以下1mm左右，关闭活塞，加数滴石油醚，打开活塞，使液面下降，经几次反复，使色素全部进入柱体。

待色素全部进入柱体后，在柱顶小心加约1.5cm高度的洗脱剂——9:1（体积比）石油醚-丙酮溶液。然后在层析柱上面装一滴液漏斗，内装15mL洗脱剂。打开上下两个活塞，让洗脱剂逐滴放出，层析即开始进行，用锥形瓶收集。当第一个有色成分即将滴出时，取另一锥形瓶收集，得橙黄色溶液，它就是胡萝卜素，约用洗脱剂50mL。用石油醚稀释后，作紫外光谱测定。

如时间和条件允许，可用7:3（体积比）石油醚-丙酮作洗脱剂，分出第二个黄色带，它是叶黄素[1]。再用3:1:1（体积比）丁醇-乙醇-水洗脱叶绿素a（蓝绿色）和叶绿素b（黄绿色）。并将分离后的色素进行TLC分析。

4．β-胡萝卜素的紫外光谱测定

将上述柱层析分离得到的橙黄色试样，稀释后加到1cm的比色皿中，以石油醚作空白试剂，用UV-240紫外分光光度计或72型分光光度计，测定400—600nm范围内的吸收，指出测定的λ_{max}值。

参考数据：β-胡萝卜素481(123027)，453(141254)。

本实验约需8h。

［注释］

（1）叶黄素易溶于醇而在石油醚中溶解度较小，从嫩绿菠菜得到的提取液中，叶黄素含量很少，柱色谱中不易分出黄色带。

［思考题］

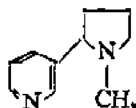
试比较叶绿素、叶黄素和胡萝卜素三种色素的极性，为什么胡萝卜素在层析柱中移动最快？

（复核：虞亚川，高坤）

实验七十三　从烟叶中提取烟碱

(isolation of nicotine from tobaco)

烟碱又名尼古丁，是存在于烟草中主要的生物碱，于1928年首次被分离出来，它是具有吡啶和吡咯两种杂环的含氮碱，天然尼古丁是左旋体。

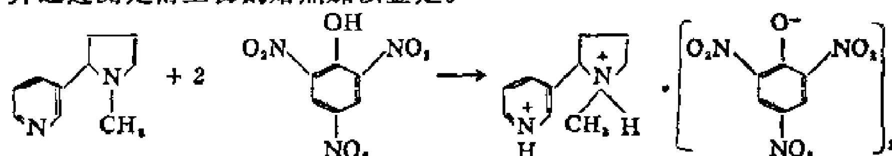


烟碱在商业上用作杀虫剂以及兽医药剂中寄生虫的驱除剂。它对人类的毒害很大，但是成千上万的中国人不顾卫生组织关于吸烟有害健康的劝告，我行我素，保持着吸烟的习惯，这实在是可悲的。

烟碱为无色油状液体(bp246℃)，能溶于水和许多有机溶剂。由于分子中两个氮都显碱性，故一般能与两摩尔的酸成盐。

本实验将从干燥的烟叶（一支雪茄）中离析出烟碱，它在烟叶中约含2%—3%，并与柠檬酸及苹果酸结合在一起。用强碱溶液（5%氢氧化钠）萃取烟叶，使产生游离碱，然后再用乙醚将它从碱溶液中萃取出来，并进一步精制。由于烟碱是液体，并且从一支雪茄烟中离析出的量

很少，不易纯化和操作，因此在萃取后的溶液中加入苦味酸，使烟碱成为二苦味酸盐的结晶而离析出来，并通过测定衍生物的熔点加以鉴定。



［试剂］

烟叶，5%氢氧化钠溶液，乙醚，饱和苦味酸甲醇溶液，甲醇

［步骤］

在400mL烧杯中加入8.5g碾碎的雪茄烟叶[1]和100mL 5%氢氧化钠溶液，搅拌15min。然后用布氏漏斗抽气过滤。勿放置滤纸(滤纸在碱液中会立即膨胀并失去作用)，用干净的玻塞或小烧杯的底部挤压过滤的烟叶以挤出所有的碱提取液，接着用20mL水洗涤烟叶，并再次抽滤挤压。将抽滤后的碱提取液通过在颈口放置有玻璃毛的短颈漏斗，以除去少量穿过漏斗的烟叶碎片，用少量水洗涤玻璃毛并将洗涤液合并至碱提取液中。

将黑褐色的过滤液移入250mL分液漏斗中，用25mL乙醚萃取。萃取时应轻轻旋荡，但不要振荡漏斗，以免形成乳浊液而难以分层。分出下层水相于烧杯中并予以保留。当醚层趋近活塞时，可能在漏斗尖底部出现少量黑色乳状液，小心从漏斗上口将醚层倾滗于100mL圆底烧瓶中与乳浊液分离，水层再每次用25mL乙醚萃取两次。

合并醚萃取液，在水浴上蒸去乙醚，并用水泵将溶剂抽干。残余物[2]中加入1mL水，并轻轻旋摇使残渣溶解。然后加入4mL甲醇，将溶液通过放有玻璃毛（或一小团棉花的短颈漏斗过滤到小烧杯中，并用5mL甲醇涮洗烧瓶和玻璃毛，合并至小烧杯中。此时溶液应是清亮的，否则需重新过滤。在搅拌下向烧杯中加入10mL饱和苦味酸盐的甲醇溶液，立即析出二苦味酸烟碱盐浅黄色的沉淀。用玻璃钉漏斗过滤，干燥后测定熔点。按此操作得到的二苦味酸烟碱盐熔点为217—220℃，称重并计算所提取的烟碱的百分产率。

用刮刀将粗产物移入50mL锥形瓶中，加入20mL 50%乙醇-水（体积比）溶液，小心加热至沸使粗产物溶解，放置让其自然冷却。注意亮黄色长形棱状结晶的生成。结晶过程有时是缓慢的，可用刮刀磨擦瓶壁促使结晶或塞住瓶子放置至下次实验。抽滤，干燥后称重并测定熔点，纯二苦味酸烟碱盐的熔点为222—223℃。

本实验约需3h。

［注释］

（1）也可用普通香烟烟丝代替雪茄，由于大多数烟厂都试图去除烟草中的尼古丁，因此雪茄烟或市售的干燥烟叶是更理想的提取烟碱的原料。

（2）烟碱剧毒，致死量为60mg，操作时务必小心。如不慎手上沾上烟碱提取液，应用水冲洗后用肥皂擦洗。

（复核：王清廉，高坤）

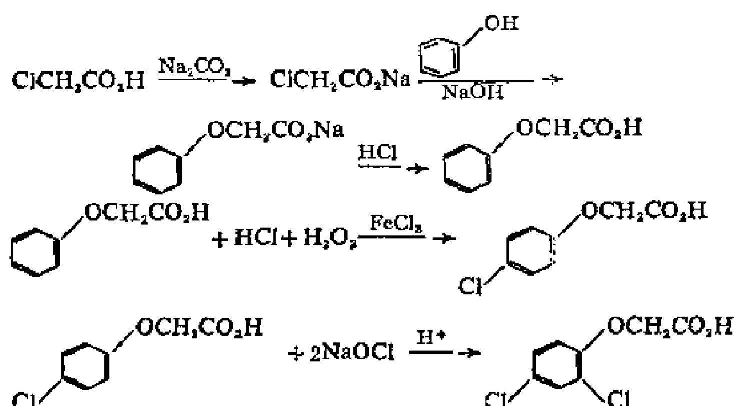
4.30 植物生长调节剂

植物生长调节剂是在任何浓度条件下能影响植物生长和发育的一类化合物，包括肌体内产生的天然化合物和来自外界环境的一些天然产物。人类已经合成了一些与生长调节剂功能相似

的化合物，通常包括内吸转移的调节剂，如2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）就是一种有效的除草剂。吲哚乙酸是第一个被鉴定的植物激素，能促使植物生长。另外有些调节剂可以改变植物的生理过程，使植物果实中的胡萝卜素增加，如2-二乙氨基乙基-4-甲苯基醚和它的同系物。本节列举了2,4-D的合成。

实验七十四　2,4-二氯苯氧乙酸
(2,4-dichloro-phenoxyacetic acid)

［反应式］

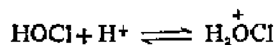


苯氧乙酸作为防霉剂，可由苯酚钠和氯乙酸通过Williamson合成法制备。通过它的氯化，可得到对氯苯氧乙酸和2,4-二氯苯氧乙酸（简称2,4-D）。前者又称防落素，可以减少农作物落花落果。后者又名除莠剂，可选择性地除掉杂草，二者都是植物生长调节剂。

芳环上的卤化是重要的芳环亲电取代反应之一。本实验通过浓盐酸加过氧化氢和用次氯酸钠在酸性介质中的氯化，避免了直接使用氯气带来的危险和不便。其基本反应如下：



$$2HCl + H_2O_2 \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$$



$$HOCl + H^+ \rightleftharpoons H_2\overset{+}{O}Cl$$



$$2HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O$$

$H_2\overset{+}{O}Cl$和Cl_2O也是良好的氯化试剂。

［试剂］

3.8g(0.04mol)氯乙酸，2.5g(0.027mol)苯酚，饱和碳酸钠溶液，35%氢氧化钠溶液，冰醋酸，浓盐酸，过氧化氢(33%)，次氯酸钠，乙醇，乙醚，四氯化碳

［步骤］

1．苯氧乙酸的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的100mL三颈瓶中，加入3.8g氯乙酸和5mL水。开动搅拌，慢慢滴加饱和碳酸钠溶液[1]（约需7mL），至溶液pH为7—8。然后加入2.5g苯酚，再慢慢滴加35%的氢氧化钠溶液至反应混合物pH为12。将反应物在沸水浴中加热约0.5h。反应过程中pH值会下降，应补加氢氧化钠溶液，保持pH值为12，在沸水浴上再继续加热15min。反应完毕后，将三颈瓶移出水浴，趁热转入锥形瓶中，在搅拌下用浓盐酸酸化至pH为3—4。在冰浴中冷却，析出固体，待结晶完全后，抽滤，粗产物用冷水洗涤2—3次，在60—65℃下干

燥，产量约3.5—4g，测熔点。粗产物可直接用于对氯苯氧乙酸的制备。

纯粹苯氧乙酸的熔点为98—99℃。

2. 对氯苯氧乙酸的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的100mL的三颈瓶中加入3g(0.02mol)上述制备的苯氧乙酸和10mL冰醋酸。将三颈瓶置于水浴加热，同时开动搅拌。待水浴温度上升至55℃时，加入少许（约20mg）三氯化铁和10mL浓盐酸[2]。当水浴温度升至60—70℃时，在10min内慢慢滴加3mL过氧化氢(33%)，滴加完毕后保持此温度再反应20min。升高温度使瓶内固体全溶，慢慢冷却，析出结晶。抽滤，粗产物用水洗涤3次。粗品用1:3乙醇-水重结晶，干燥后产量约3g。

纯粹对氯苯氧乙酸的熔点为158—159℃。

3. 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)的制备

在100mL锥形瓶中，加入1g(0.0066mol)干燥的对氯苯氧乙酸和12mL冰醋酸，搅拌使固体溶解。将锥形瓶置于冰浴中冷却，在摇荡下分批加入19mL 5%的次氯酸钠溶液[3]。然后将锥形瓶从冰浴中取出，待反应物温度升至室温后再保持5min。此时反应液颜色变深。向锥形瓶中加入50mL水，并用6mol/L的盐酸酸化至刚果红试纸变蓝。反应物每次用25mL乙醚萃取2次。合并醚萃取液，在分液漏斗中用15mL水洗涤后，再用15mL 10%的碳酸钠溶液萃取产物（小心！有二氧化碳气体逸出）。将碱性萃取液移至烧杯中，加入25mL水，用浓盐酸酸化至刚果红试纸变蓝。抽滤析出的晶体，并用冷水洗涤2—3次，干燥后产量约0.7g，粗品用四氯化碳重结晶，熔点134—136℃。

纯粹2,4-二氯苯氧乙酸的熔点为138℃。

本实验约需6—8h。

[注释]

（1）为防止$ClCH_2COOH$水解，先用饱和Na_2CO_3溶液使之成盐，并且加碱的速度要慢。

（2）开始滴加时，可能有沉淀产生，不断搅拌后又会溶解，盐酸不能过量太多，否则会生成锌盐而溶于水。若未见沉淀生成，可再补加2—3mL浓盐酸。

（3）若次氯酸钠过量，会使产量降低。也可直接用市售洗涤漂白剂，不过由于含次氯酸钠不稳定，所以常会影响反应。

[思考题]

（1）说明本实验中各步反应pH值的目的和意义。

（2）以苯氧乙酸为原料，如何制备对溴苯氧乙酸？能用本法制备对碘苯氧乙酸吗？为什么？

（复核：高坤，王清廉）

4.31 聚合反应

聚合物是由许多重复单元组成的高相对分子质量化合物。除了天然聚合物（淀粉、纤维素、蛋白质及天然橡胶）之外，人类已经合成了许多人造聚合物。所谓“三大合成材料”——合成塑料、合成纤维与合成橡胶，已经渗透到我们日常生活的各个方面及工农业生产、军事、航天及科学研究等许多领域，对人类的文明产生了深刻的影响。

高聚物由单体聚合反应制得。聚合反应可以分为加成聚合反应（简称加聚反应，包括共聚和定向聚合）和缩合聚合（简称缩聚反应）。加聚是由不饱和的低分子化合物（单体）经互相

加成连接而成的高聚物反应；缩聚反应是由相同或不相同的单体，通过连续的缩合反应形成高聚物的过程，在这一过程中同时伴有低分子物质的生成，并且很多反应都是可逆的平衡反应。本节利用已内酰胺开环聚合生成尼龙-6的反应，作为制备缩聚物的一个例子。

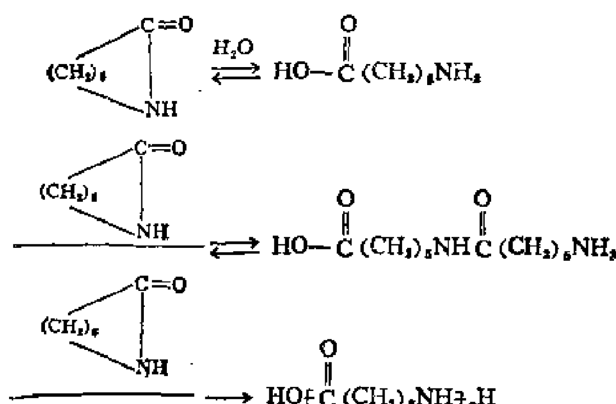
实验七十五　聚己内酰胺
(polycaprolactam, nylon)

聚酰胺通常称为尼龙，其结构为含酰胺基团(—CONH—)的线型高分子化合物。

己内酰胺具有不稳定的七元环结构，因此在高温和催化剂作用下，可以开环聚合成线型高分子，通常称为尼龙-6，我国称之为锦纶，可以作纤维，也可以作塑料。

聚合反应的催化剂，除了常用的水之外，还有有机酸碱或金属锂、钠等。采用不同的催化剂，聚合机理不同，从而聚合速度和所得的聚合物也不相同。用水作催化剂时，通常得到相对分子质量为10^4—4×10^4的线型高聚物，其两端分别为氨基和羧基。

[反应式]



[步骤]

在一封管[1]中加入3g己内酰胺，再用滴管加入蒸馏水单体质量的1%。用纯氮置换封管中的空气后，封闭管口。加上保护套后放入聚合炉，于250℃加热约5h。反应后期应得到极粘稠的熔融物。将封管自聚合炉中取出，任其自行冷却，管内熔融物即凝成固体，再打开封管，取出聚合物称重。

本实验约需2h。

[注释]

（1）封管操作

在实验室中常使用金属制的高压釜进行高压反应。但在小量操作中（如小于50mL液体或几十克固体），更常用厚壁硬质玻璃封（闭）管，文献上称作Carius管或聚合管等，形状如图4.79，要求壁厚均匀，无结疤、裂纹等缺陷。

清洗　封管在使用之前，需经碱洗、水洗和蒸馏水洗涤，并在烘箱中烘干。

装料　常温下是气体的原料，可直接把浸在冷冻剂内的封管与原料容器相连接，或用蒸馏的方法加料，

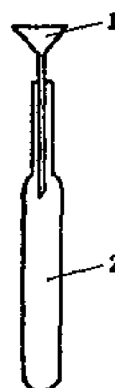


图 4.79　封管加料图
1—漏斗；2—封管

借封管上事先做好的记号计算体积来定投料量（也可用称重法）。

至于液体或固体的原料，可以用图的长颈漏斗加料，其目的在于不使药品玷污封管的颈部，以免熔封时炭化影响封口的质量。

脱气（或使用保护气体）和熔封　为了避免空气和湿气对反应的影响，往往在封管封闭前要作脱气或用惰性气体如纯氮置换管中空气。

对于极易挥发的原料，一般来说，应让封管浸在冷冻剂中，接上三通活塞。三通活塞的另两个通路，一个接真空泵，另一个接保护气体瓶，轮番抽空和置换保护气体数次。关闭活塞，然后进行封闭。

封闭手续：调节煤气喷灯，先用大而温度不高的黄色火焰加热封管的颈部，并转动封管使受热均匀。至刚呈现钠的黄色火焰时，开大喷灯的空气阀，用高温的氧化焰把颈部端软化熔融，最后粘在一起，慢慢拉去末端。封闭这一动作不能过快，否则封闭的尖端处太薄不安全可靠。然后再调小喷灯的空气阀，用黄色火焰退火，消除封端玻璃的内应力。慢慢放冷（不要吹风），其后把封管装入防护套中，放入加热炉反应。

启封：封管受热之后，因内容物的汽化或膨胀，内压很大，像是一个很不安全的炸弹，因此把它从加热炉中取出时应装在防护套中放冷。操作者带好手套，用有机玻璃挡板保护好身体和面部，然后把封管尖嘴部抽出防护套。用煤气喷灯高温小尖焰对准封管尖端烧，当玻璃软化时，管中过剩的压力将管吹破。以后操作就是一般玻璃工操作了。

［思考题］

（1）聚合时为何要通入氮气？

（2）如何用化学方法测定本实验制备的聚己内酰胺的相对分子质量？

（复核：沈凤嘉，王清廉）

4.32　文献实验

在通过基本操作、合成实验的训练之后，学生已初步掌握了进行有机化学实验的基本知识与技能，在此基础上，可以安排学生进行一些难度较大的选做实验，也可安排学生进行文献实验。让学生在教师的指导下，根据所选题目，自己查阅文献，拟定实验步骤，合成一些有理论或实用价值的化合物或中间体；或结合教师科学研究的需要合成一些原料或中间体。这对进一步巩固和加深所学的知识，培养学生的独立工作能力是十分必要的。文献实验是进行实验教学改革的一种尝试，也是学生将来进行毕业论文的准备和初步训练。

查阅文献是进行科学研究工作必不可少的一个环节。通过文献实验，可以初步学会查阅文献，即如何利用有机化学实验方面的参考书、手册和国内外一些有代表性的期刊、杂志。此外，由于原始文献中记载的实验步骤和条件，往往彼此间有所不同，有时也没有实验教材那么详细，所以有关仪器的装置、操作条件的选择、产物的鉴定都需要灵活而正确地运用以往所获得的知识和技能。同时原料的纯化、试剂的配制也需自行处理，这都能培养和锻炼学生的独立操作能力，为以后参加科学研究工作打下良好的基础。

文献实验的安排，可视具体情况，一般以20—30学时为宜，其具体过程如下：

1．根据准备情况和学生的具体情况布置课题。

2．向学生介绍有机化学文献概况，以实验参考书和工具书为主（见1.9）。一般要求学生查阅指定的文献资料，当查到需要的文献时，应摘录有关化合物的制备方法和物理常数，必要时可查阅原文所引用的参考文献。

3．在总结文献资料的基础上，结合具体情况，提出初步的实验方案，在征求教师的意见

后，确定最后的合成路线与实验步骤，独立地进行实验。

如果选择《有机合成》各卷中的制备实验，应注意该书采用的都是较大量的操作方法，学生若按照该书提供的步骤进行实验时，可根据需要确定试剂的用量。一般可用十分之一用量或者更少，操作时间也可适当缩短，但并非与试剂的用量成比例。

4．实验结果若能达到或接近文献收率，且能对实验提出切实可行的改进意见，在条件许可时可再进行试验。

5．写出文献实验报告，在小组或班内进行汇报交流，相互启发，扩大知识面。

文献实验报告要求比一般实验报告要提高一步，可按小论文形式进行撰写。报告格式应以一般化学杂志的化学论文作为借鉴，由题目、作者、日期、摘要、讨论、实验步骤和结果组成。要能简要地介绍题目的背景和实验的目的意义，要有实验步骤和结果的精确描述，包括原料的用量、产物的产量和收率、产物的物理常数及文献值、进行试验的名称和结果、图表、波谱及其它有关数据。要根据实验结果写上自己的心得体会及对实验的改进意见，并在报告结尾引录制备所依据的参考文献。

以下所列制备实验可作为文献实验的参考选题。

1. TETRAPHENYLCYCLOPENTADIENONE ("TETRACYCLONE") from benzil and dibenzylketone; *Organic Synthesis*, **Ⅰ**, 806; see also Fieser and Williamson, Organic Experiments.

2. TETRAPHENYLPHTHALIC ANHYDRIDE from tetraphenyl cyclopentadienone and maleic anhydride; *Organic Synthesis*, **Ⅰ**, 806.

3. 3-NITROPHTHALIC ACID and LUMINOL from phthalic anhydrade and hydrazine in two steps; *Organic Synthesis*, Ⅰ, 408; see also Fieser and Williamson, Organic Experiments.

4. BENZOFURAN(COUMARONE) from salicylaldehyde and chloroacetic acid; *Organic Synthesis*, Ⅴ, 251.

5. $\triangle^{1,9}$-2-OCTALONE from cyclohaxanone and methylvinylketone; Pavia, Lanpman kriz, Introduction to Organic Laboratory Techniques 2-nd edition, 340.

6. ANTHRAQUINONE from phathalic anhydrade in two steps or anthracene; Vogel's Elementary Pratical Organic Chemistry 1 Prepration 3-d, 334, 340.

7. CAMPHOR from borneol; pavia, Lampmen, kriz, Introduction to Organic Laborotory Techniques, 2-nd edition, 148.

8. VITAMIN K_1 from 2-methylnaphthalene and phytol; Fieser and Williamson, Organic Experiments.

9. AMINOTHIAZOLE from thiourea and chloroacetaldehyde; Rogers, Gilbert, Rodewald, and Wingrove, Modern Experimental Organic Chemistry, 2-nd edition p306.

10. CYCLOPENTANECARBOXALDEHYDE from cyclohexene by mercuric oxidation; Organic Synthesis, V, 320.

第五部分 有机化合物的鉴定

有机定性分析即未知物的确认和鉴定，是有机化学的一个重要部分，化学工作者必须掌握确认从化学反应或天然产物中得到的有机化合物的适当方法。长期以来，经典的化学分析是鉴定未知物的唯一手段，它是一项艰苦而耗时的工作。近几十年来，由于波谱技术广泛用于分离和分析，使有机化学传统的实验方法起了根本性的变化。但这并不意味经典的化学分析已经过时，在实验室，试管中的化学分析仍然是每个化学工作者必须掌握的一种操作技巧。它具有简单易行、操作方便的特点，并且对鉴定化合物提供重要的信息。在很多场合上，化学和仪器这两种方法是相辅相承，互为补充，往往是通过一种方法得到一个线索，然后通过另一种方法加以证实。学生在学习和实践过程中，应当逐渐体会化学及仪器分析二者之间的关系和它们各自的功能，以便决定使用哪一种方法，更为迅速简便。

5.1 未知物鉴定的一般步骤和初步观察

5.1.1 未知物鉴定的一般步骤

在深入讨论元素分析、分类试验和官能团鉴定之前，有必要介绍一下未知物鉴定的一般步骤。首先我们所讨论的未知物鉴定是纯净的有机物的鉴定，实际工作中，需要鉴定的化合物往往是不纯的。确定化合物纯度最重要的手段是气相色谱，纯净的化合物在气相色谱中只出现一个单峰。当化合物数量较多时，也可采用测定沸点的方法，恒定的沸点和窄的沸程(1—2℃)，一般表明该化合物是纯品。确定固体化合物纯度最常用的方法是测定熔点，锐敏的熔点和窄的熔程（1—2℃）通常是纯品的标志。但是要排除共沸混合物或低共熔混合物的可能。液体化合物可通过分馏或气相色谱加以分离提纯；提纯固体化合物则通常采用重结晶或柱色谱及薄层色谱的方法。

一旦确定未知物的纯度，就可以测定其物理常数，沸点和熔点的数据将使化合物种类的选择范围大大缩小。液体化合物也可测定其折光率或密度。对光学活性物质，比旋光度是一个不可忽略的常数。

接下来的工作则需要通过元素分析和相对分子质量测定确定未知物的分子式。相对分子质量的测定传统采用凝固点降低的方法，质谱法的出现已使测定相对分子质量的速度和准确度比以前大大提高。

未知物在水、酸、碱和在有机溶剂中的溶解度可对化合物的分类及可能存在的官能团提供初步的有价值的线索。

确定未知物中所含官能团最重要的手段是红外光谱，它已代替定性的化学试验成为确定未知物类型的最有效的方法。红外光谱虽然不能对化合物的类型做出肯定的回答，却可以使选择的范围大大缩小，在此基础上，进行一两个化学试验，即可确定化合物所含的官能团。

未知物结构的最终鉴定可采用化学或物理的方法。经典的分析方法通常将需要鉴定的化合物变成另一种固体衍生物，掌握了两种固体衍生物的熔点及未知物的熔点和沸点后，便可确定

此未知物。波谱技术也许是化学工作者可使用的测定未知物结构的最省时最有力的工具，常用的有核磁共振谱、红外光谱和质谱。一般单用波谱法就可确定未知物的结构，有时则必须借助传统的化学方法来加以确证，然而未知物中主要官能团以及它们的近旁环境的结构特征则可通过波谱法迅速正确地加以判断。

经典的定性系统分析，包括以下步骤：

（1）物理化学性质的初步鉴定；

（2）物理常数的初步测定；

（3）元素分析；

（4）溶解度试验；

（5）官能团鉴定；

（6）衍生物的制备。

必须指出，面对数百万种有机化合物，这里只能提供一个有效地鉴别未知物的一般步骤。除了几条指导性的原则外，没有一种固定不变的模式可供遵循，学生必须依靠自己的判断力、经验和才智来选择鉴定未知物的具体方法。

5.1.2 未知物的初步观察

初步鉴定可以观察未知物的外观、色泽、物态（液态、固态及晶形），在空气中是否容易氧化，辨别其特征的嗅味等，这些信息往往可以在手册中找到。

普通的有色物质包括硝基和亚硝基化合物（黄），α-二酮（黄），醌（黄到红），偶氮化合物（黄到红），高度共轭的烯和酮（黄到红），芳胺由于含有微量的空气氧化产物而使其迅速变色。

许多有机化合物特别是低相对分子质量的有机化合物往往具有独特的臭味。如胺类往往具有鱼腥味，酯类有令人愉快的水果或花香味，酸有辛辣的刺鼻味，属于不愉快气味之列的有硫醇和异腈等。出色的化学工作者必须学会辨认或熟悉典型气味的能力。

灼烧试验也是重要的鉴别手段。将少量样品（1滴液体或50mg固体试样），放到刮刀或瓷坩埚盖上，在小火或小火边缘上加热，观察固体在低温下熔融还是在强烈的灼烧下才熔融，并观察其可燃性和火焰的性质。黄色发烟说明为芳香或高度不饱和脂肪族化合物，黄色但不发烟为脂肪族化合物的特征，化合物中含氧使火焰接近无色（或蓝色），化合物中氧的含量过高或含卤素，使易燃性降低。二氧化硫特殊的臭味可用来证明化合物中有硫的存在。

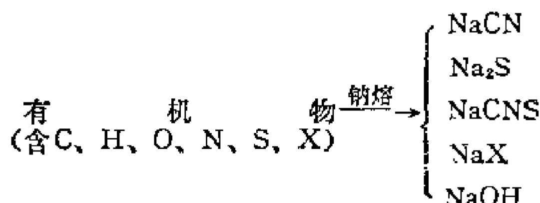
如燃烧后有白色“非挥发性”的残渣，加1滴水并用石蕊试纸或pH试纸测试，如呈碱性说明为钠盐（或其它金属盐）。

5.2 元素定性分析

在有机化合物中，常见的元素除碳、氢、氧外，还含有氮、硫、卤素，有时亦含有其它元素如磷、砷、硅及某些金属元素等。元素定性分析的目的在于鉴定某一有机化合物是由哪些元素组成的，若有必要再在此基础上进行元素定量分析或官能团试验。

一般有机化合物都含有碳和氢，因此已知要分析的样品是有机物后，一般就不再鉴定其中是否含有碳和氢了。化合物中氧的鉴定，还没有好的方法，通常是通过官能团鉴定反应或根据定量分析结果来判断其是否存在。

由于组成有机化合物的各元素原子大都是以共价键相结合的，很难在水中离解成相应的离子，为此需要将样品分解，使元素转变成离子，再利用无机定性分析来鉴定。分解样品的方法很多，最常用的方法是钠熔法，即将有机物与金属钠混合共熔，结果有机物中的氮、硫、卤素等元素转变为氰化钠、硫化钠、硫氰化钠、卤化钠等可溶于水的无机化合物。



5.2.1 **钠熔法**

取干燥的10×100cm的试管一支，将其上端用铁丝垂直固定在铁架上（如图5.1)。用镊子取存于煤油中的金属钠[1]，用滤纸吸去煤油后，切去黄色外皮，再切成豌豆大小的颗粒。取一粒放入试管底部，然后用滴管加入1—2滴液体样品或投入10mg研细的固体样品，使样品直接落于管底，不要沾在管壁上。用小火在试管底部慢慢加热使钠熔化，待钠的蒸气充满试管下半部时，再迅速加入10—20mg样品[2]及少许蔗糖[3]。然后强热1—2min使试管底部呈暗红色，冷却，加入1mL乙醇分解过量的钠。再用煤气灯将钠熔试管加热，当试管红热时，趁热将试管底部浸入盛有10mL蒸馏水的小烧杯中（小心!)，试管底当即破裂。煮沸，过滤，滤渣用水洗两次。得无色或淡黄色澄清的滤液及水洗液共约20mL，留作以下鉴定试验用。

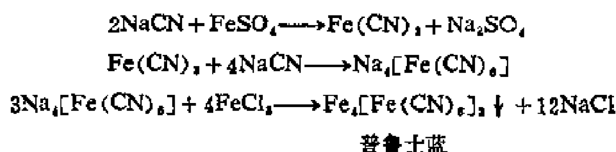


图 5.1

5.2.2 **元素的鉴定**

1. **氮的鉴定**

（1）普鲁士蓝试验 取2mL滤液，加入5滴新配制的5%硫酸亚铁溶液和4—5滴10%氢氧化钠溶液，使溶液呈显著的碱性。将溶液煮沸，滤液中如含有硫时有黑色硫化亚铁沉淀析出（不必过滤）。冷却后加入稀盐酸使产生的硫化亚铁、氢氧化亚铁沉淀刚好溶解。然后加入1—2滴5%三氯化铁溶液，有普鲁士蓝沉淀析出，表明有氮。若沉淀很少不易观察时，可用滤纸过滤，用水洗涤，检查滤纸上有无蓝色沉淀。如果没有沉淀只得一蓝色或绿色溶液时，可能钠分解不完全，需重新进行钠熔试验，本试验反应式如下：



（2）醋酸铜-联苯胺试验 取1mL滤液，用5—6滴10%醋酸酸化，加入数滴醋酸铜-联苯胺试剂（沿管壁徐徐加入勿摇动），有蓝色环在两层交界处发生，表明有氮。样品中如有硫存在，则需加入1滴醋酸铅（不可多加）后进行离心分离，并取上层清液进行试验。

本试验的反应机理是：氰根能改变下列平衡，因此出现联苯胺蓝的蓝色环。

铜离子＋联苯胺⇌亚铜离子＋联苯胺蓝





当有氰根存在时，由于亚铜离子与它形成$[Cu_2(CN)_4]^{-2}$络离子，亚铜离子浓度减小，促使平衡向右移动，联苯胺蓝增多，故出现蓝色环。

醋酸铜-联苯胺试剂的配制：

*A*液：取150mg联苯胺溶于100mL水及1mL醋酸中。

*B*液：取286mg醋酸铜溶于100mL水中。*A*液与*B*液分别贮藏在棕色瓶中，使用前临时以等体积的比例混合。

样品中含有碘时也有此反应，本试验的灵敏度比普鲁士蓝要高些。

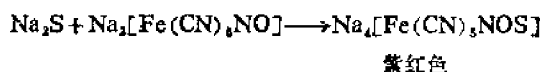
2．硫的鉴定

（1）硫化铅试验　取1mL滤液，加醋酸使呈酸性，再加3滴2％醋酸铅溶液。如有黑褐色沉淀表明有硫，若有白色或灰色沉淀生成，是碱式醋酸铅，表明酸化不够，须再加入醋酸后观察。反应式如下：



$$Na_2S + Pb(OAc)_2 \longrightarrow PbS\downarrow + 2NaOAc$$

（2）亚硝酰铁氰化钠试验　取1mL滤液，加入2—3滴新配制的0.5％亚硝酰铁氰化钠溶液（使用前临时取1小粒亚硝酰铁氰化钠溶于数滴水中），如呈紫红色或深红色表明有硫。反应式如下：



$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \longrightarrow \underset{紫红色}{Na_4[Fe(CN)_5NOS]}$$

3．硫和氮同时鉴定

取1mL滤液用稀盐酸酸化，再加1滴三氯化铁溶液，若有血红色显现，即表明有硫氰离子(CNS^-)存在。反应式如下：



$$3NaCNS + FeCl_3 \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3NaCl$$

在钠熔时，若用钠量较少，硫和氮常以CNS^-形式存在，因此在分别鉴定硫和氮时，若得到负结果，则必需作本实验。

4．卤素的鉴定

（1）卤化银试验　如滤液中无硫、氮，则可直接将滤液用硝酸酸化，滴入硝酸银以鉴定卤素。若化合物中含有硫、氮，则应先用稀硝酸酸化煮沸，除去硫化氢及氰化氢（在通风橱中进行），然后再加数滴5％硝酸银溶液，若有大量白色或黄色沉淀析出，表明有卤素存在。

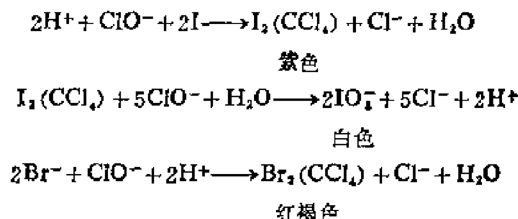


$$NaX + AgNO_3 \longrightarrow AgX\downarrow + NaNO_3$$

（2）铜丝火焰燃烧法　把铜丝一端弯成圆圈形，先在火焰上灼烧，直至火焰不显绿色为止。冷却后，在铜丝圈上沾少量样品，放在火焰边缘上灼烧，若有绿色火焰出现，证明可能有卤素存在。

5．氯、溴、碘的分别鉴定

（1）溴和碘的鉴定　取2mL滤液，加稀硝酸使呈酸性，加热煮沸数分钟（在通风橱中进行，如不含硫、氮，则可免去此步）。冷却后加入0.5mL四氯化碳，逐渐加入新配制的氯水。每次加入氯水后要摇动，若有碘存在，则四氯化碳层呈现紫色。继续滴加氯水[4]，如含有溴，则紫色渐退而转变为黄色或橙黄色。反应式如下：



$$2H^+ + ClO^- + 2I^- \longrightarrow I_2(CCl_4) + Cl^- + H_2O$$

紫色

$$I_2(CCl_4) + 5ClO^- + H_2O \longrightarrow 2IO_3^- + 5Cl^- + 2H^+$$

白色

$$2Br^- + ClO^- + 2H^+ \longrightarrow Br_2(CCl_4) + Cl^- + H_2O$$

红褐色

检验溴的另一方法为，取3mL滤液，加3mL冰醋酸及0.1g二氧化铅，在通风橱中加热，取一条荧光素试纸[5]，放在试管口，黄色试纸变为粉红色，表示有溴，氯无干扰，碘使试纸变为棕色。

（2）氯的鉴定　在上述滤液中，加入2mL浓硫酸及0.5g过硫酸钠煮沸数分钟，将溴和碘全部除去，然后取清液作硝酸银的氯离子检验。

检验氯的另一方法为，取1mL滤液，加入0.5mL四氯化碳及3滴浓硝酸，摇荡，用吸管吸去四氯化碳层，反复进行直至四氯化碳层呈无色。然后吸取上层水溶液，加入1—2滴5%硝酸银溶液，若有浓厚的白色沉淀生成，表明有氯（有硫、氮时，须酸化加热除去硫化氢及氰化氢，方法同前）。

[注释]

（1）用时必须注意安全[详见第四部分实验三十五注释(2)]。

（2）取用固体的体积与钠的颗粒大小相仿，若为液体样品，则用3—4滴。钠熔时试管口不可对人，以防意外。

（3）加入少许蔗糖有利于含碳较少的含氮样品形成氰离子；否则氮不易检出。

（4）如溴、碘同时存在，且碘含量较多时，常使溴不易检出，此时可用滴管吸去含碘的四氯化碳溶液，再加入纯净的四氯化碳振荡，如仍有碘的紫色，再吸去，直至碘完全被萃取尽。然后再加纯净的四氯化碳数滴，并逐渐滴加氯水，如四氯化碳层变成黄色或红棕色，表明有溴。

（5）荧光素试纸：将滤纸浸入1%荧光素（又名荧光黄）-乙醇溶液中，取出阴干后裁成小条备用。

5.3　溶解度试验

所有未知物都应进行溶解度试验。要对少量有机物在水、5%盐酸、5%氢氧化钠溶液、5%碳酸氢钠溶液、浓硫酸及有机溶剂中的溶解度进行测定。未知物的溶解性能能揭示该化合物是酸，是碱，还是中性化合物。硫酸试验能说明中性化合物中是否含有能被质子化的含氧、含氮或含硫的官能团。溶解度试验还可以使我们排除或选择各种不同官能团的可能性。然而必须认识到用正规的溶解度分类来确证一个未知物有时不是很准确的，因为大量有机物的溶解度不论用什么标准来划分总难以有确切的界限，并且已知有许多临界的例子。溶解度试验的分类流程见图5.2。

实验操作

在小试管中放置1mL左右的溶剂，用滴管加入1滴液体未知物或用刮刀的尾端将几粒未知

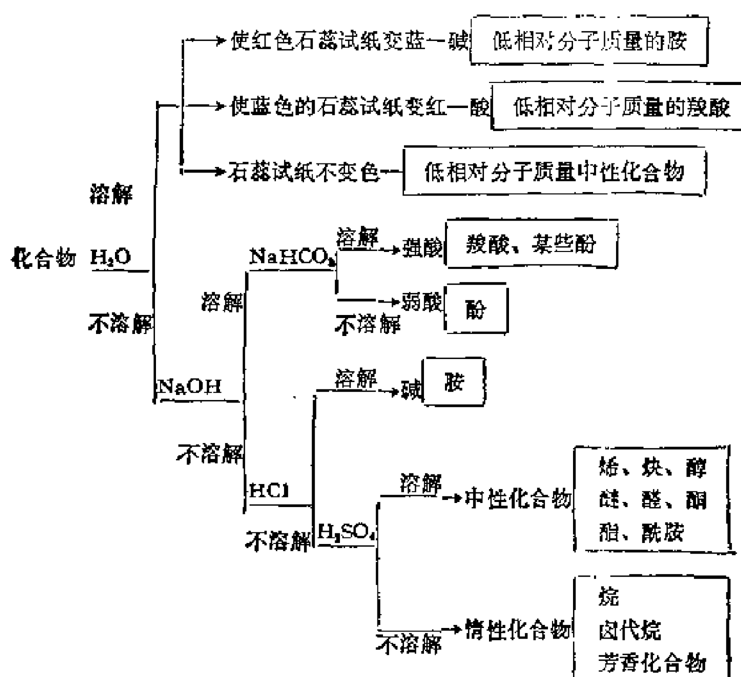


图 5.2 溶解度试验流程图

物晶体直接加入溶剂中，摇振或用手叩击试管使充分混合，然后观察溶液中有无任何混合线条出现。液体或固体的消失及混合线条的出现，都表明发生了溶解。再加入几滴液体或几粒固体晶体，以测定化合物溶解度的大小。在测定溶解度时常犯的一个错误是把过多的未知物投入所选定的溶剂中，应注意加入少量的未知物。固体的溶解可能需要几分钟的时间，大的结晶与粉状或小的晶体相比，溶解需要更长的时间，因此必须要将大的结晶研碎。适度加热有时会帮助溶解，但不宜强烈加热，以免引起反应。有色化合物溶解时往往会使溶液染上颜色。

按照以上的实验操作，测定未知物在下列各种物质中的溶解度：水，5%NaOH，5% $NaHCO_3$，5%HCl，浓硫酸。用浓硫酸试验时，有时观察到的可能是颜色的变化，应视为阳性的试验。在任何试验的溶剂中都不溶解的固体未知物可能是无机盐。为排除这种可能性，应试验此未知物在几种有机溶剂中的溶解度，如果是有机物，通常总能找到一个溶解它的溶剂。

如未知物能溶于水，就应用石蕊试纸或pH试纸估计溶液的pH值。水溶性的化合物一般能溶于所有水性溶剂中。如果某化合物仅微溶于水，则它可能更易溶解于另一水性溶剂中。例如，某种羧酸可能微溶于水，却极易溶于稀碱。一般没有必要测定未知物在每种溶液中的溶解度。

1．水中的溶解度

含四个或少于四个碳并含有氧、氮元素的化合物往往是水溶性的，任何含这些元素的官能团均能使低相对分子质量的化合物具备水溶性，含这些元素的五碳或六碳化合物往往不溶于水或具有边界线溶解度。化合物的烷基支链使分子间作用力降低，较直链化合物的分子彼此较易分离，因而在水中溶解度较大。由此可以预料，叔丁醇肯定比正丁醇易溶于水。

当分子中氧、氮对碳原子的比例增大时，由于分子中极性官能团的数目增多，在水中的溶解度也往往增大。

化合物中的烷烃链增长，达到四个碳以上时，极性基团的影响减小，在水中的溶解度开始下降，同系物中的高级成员更像衍生它们的烃类。

2. 5 %NaOH和5 %$NaHCO_3$中的溶解度

能溶于弱碱碳酸氢钠中的化合物是强酸，能溶于强碱氢氧化钠中的化合物可能是强酸或弱酸。因此，通过在强碱（NaOH）和弱碱（$NaHCO_3$）中的溶解度的测定，便可区别弱酸和强酸。下表列出了将弱酸和强酸区分的某些官能团的分类。

强　酸 可溶于NaOH和$NaHCO_3$	弱　酸 溶于NaOH，但不溶于$NaHCO_3$
磺酸 RSO_3H 羧酸 RCO_2H 邻和对位取代的二和三硝基酚 OH, NO_2, NO_2（苯环） O_2N, OH, NO_2, NO_2（苯环）	酚　ArOH 硝基烷烃　RCH_2NO_2, R_2CHNO_2 β-二酮　$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$ β-二酯　$RO-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$ 酰亚胺　$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$ 磺酰胺　$ArSO_2NH_2$ $ArSO_2NHR$

在本实验中，一个同时能溶于两种碱的化合物通常表明是羧酸（pK_a~5）；如只溶于NaOH，则表明可能是酚（pK_a~10）。

化合物能溶于碱是由于生成钠盐，某些高相对分子质量化合物的钠盐如硬脂酸的钠盐往往形成乳状液。某些酚也能形成不溶性钠盐，而且这些钠盐往往由于负离子的共振作用而有颜色。

3. 5%HCl中的溶解度

若未知物可溶于稀酸（5 %HCl），就应考虑到胺的可能性。脂肪胺（RNH_2，R_2NH，R_3N）易溶于酸，由于生成盐酸盐，后者溶于水介质中。



$$RNH_2 + HCl \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3Cl^-$$

烷基被芳环取代后，胺的碱性下降，但仍可与稀酸发生成盐反应。芳胺的碱性下降是由于游离碱中氮上的未共用电子对与芳环发生共轭作用离域的结果。当胺的氮上连有两或三个芳环时，碱性进一步下降，因此二芳基胺（Ar_2NH）和三芳基胺（Ar_3N）均不溶于稀酸。某些取代芳胺如三溴苯胺和对硝基苯胺由于碱性太弱也不溶于稀酸。

4. 浓H_2SO_4中的溶解度

许多化合物能溶于冷的浓硫酸，醇、醚、醛、酮和酯等含氧化合物属于这一类。能溶于浓硫酸的其它化合物包括烯、炔、酰胺和芳香硝基化合物。

凡能溶于浓硫酸但不溶于稀酸的化合物均为Lewis碱。所有含氧、氮和硫原子的化合物几乎都可以在浓硫酸中被质子化而溶于硫酸介质中。由于能溶于浓硫酸的化合物的种类较多，故需通过进一步的化学试验或波谱来加以区别。

不溶于浓硫酸或任一其它溶剂的化合物被认为是惰性的，包括烷烃、卤代烷和大多数简单的芳香族化合物。

5.4 有机化合物的鉴定

要确定一个化合物的结构，除了由元素分析知道所含的元素和它们的百分含量外，还要测定它们的物理常数并进行溶解度试验，此外官能团分析也是很重要的方法。尤其是官能团的定性试验，操作简便，费时少，反应快，可立即知道结果，结合波谱分析，对化合物的鉴定非常有用。官能团的定性是利用有机化合物中各官能团所具有的不同特性，能与某些试剂作用产生特殊的颜色或沉淀等现象，而与其它有机物区别开来，所以定性试验要求反应迅速，结果明显，而且对某一官能团有专一性。

有机反应大多是分子反应，分子中直接发生变化的部分一般都局限在官能团上，具有同一官能团的不同化合物由于受到分子其它部分的影响不同，反应性能不可能完全相同，所以在有机定性试验中例外情况也是常见的。此外有机定性试验中还存在不少干扰因素。但是，使用几种试验方法还是可以达到官能团定性分析的目的的，这就是有机定性试验中常常用几种方法来检验同一种官能团的原因。

为了更进一步确定有机化合物的结构，通常可以采用制备衍生物的方法，由所用的反应和衍生物的结构来证明原来有机物的结构，在选择制备衍生物时应考虑下列几点：

（1）衍生物在常温下是固体，要求熔点在50—200℃之间；

（2）反应速度快而副反应少，容易纯化；

（3）衍生物的物理性质与样品有较大的差别。

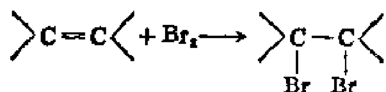
制备所得的衍生物的熔点可由一般的有机分析书中查得，从而可以鉴定原来的有机化合物。

在进行有机化合物的性质试验或制备衍生物时，试剂用量的比例必须严格掌握，对于吸取试剂的滴管，最好能有统一的规格或进行标定过，这样便于在取药时折算。对于少量固体样品最好用药物台秤称量，否则将达不到预期的结果。

5.4.1 烷、烯、炔的鉴定

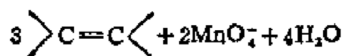
烷烃分子含C—H键与C—C键，是饱和的碳氢化合物，在一般条件下比较稳定，在特殊条件下可发生取代反应等。

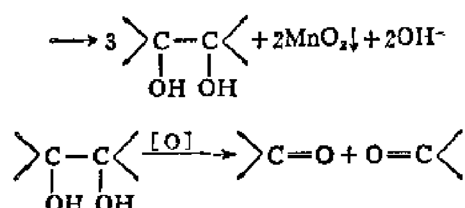
烯烃与炔烃分子含有C＝C和C≡C键，是不饱和的碳氢化合物，易于发生加成反应和氧化反应。例如溴的四氯化碳溶液（或水溶液）与不饱和化合物因发生加成反应，而使溴的颜色褪去。





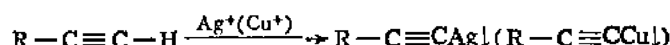
如用高锰酸钾溶液和不饱和化合物反应时，高锰酸钾的紫色褪去，同时生成黑褐色的二氧化锰沉淀。







R－C≡C－H型的炔烃，因其含有活泼氢，可和一价银离子或亚铜离子生成白色的炔化银或红色炔化亚铜沉淀，借此性质可和烯烃及其它炔烃区别开来。



1．溴的四氯化碳溶液试验

于干燥的小试管中加入2mL 2％溴的四氯化碳溶液，加入4滴试样（用乙炔[1]时，则在试剂溶液中通入乙炔气体1—2min下同），摇荡，观察溴的橙红色是否褪去。

2．稀高锰酸钾溶液试验

在小试管中加入2mL 1％高锰酸钾水溶液，然后加入2滴试样，摇荡试管使混合均匀，并观察高锰酸钾的紫色是否褪去，有无褐色二氧化锰沉淀生成。

3．鉴别炔类化合物的试验

（1）氧化银的氨水溶液试验

在试管中加入0.5mL 5％硝酸银溶液，再加1滴5％氢氧化钠溶液，然后滴加2％氨水溶液，直至开始形成的氢氧化银沉淀又溶解为止[2]，在此溶液中加入2滴试样，观察有无白色沉淀生成。

（2）与铜氨溶液的反应

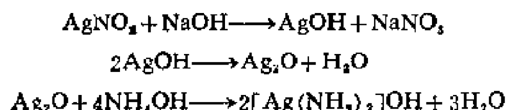
取绿豆粒大的固体氯化亚铜，溶于1mL水中，然后滴加浓氨水至沉淀完全溶解，在此溶液中加入2滴试样或通入乙炔，观察有无沉淀生成。

样品：精制石油醚，粗汽油（或环己烯），乙炔

［注释］

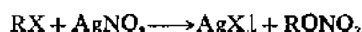
（1）制取乙炔：在一支带有支管的大试管中放置约5g碳化钙，管口用带有滴液漏斗的橡皮塞塞住，支管用橡皮管与导气管相接，滴液漏斗中盛10mL饱和食盐水，打开滴液漏斗活塞，使水缓缓滴入试管中，即有乙炔气体产生。

（2）配制银氨溶液的反应如下：



5.4.2　卤代烃的鉴定

由元素定性分析测得化合物含有卤素以及是何种卤素后，进一步可用硝酸银醇溶液来试验卤代烃在S_N1反应中的活性，进而推测卤代烃可能的结构。试验是基于硝酸银与足够活泼的卤代烃反应，产生白色或米黄色的卤化银沉淀。



最活泼的卤代烃是那些在溶液中能形成稳定碳正离子和带有良好离去基团的化合物。苄卤、

烯丙式卤和叔卤代烷均能立即与硝酸银反应；仲卤代物和伯卤代物在室温下不起反应，但加热时可起反应；芳香卤代物和乙烯式卤即是在升高温度时也不发生反应；两个以上卤原子连在同一碳原子上（如氯仿、四氯化碳）也不与硝酸银作用。这一活性次序与碳正离子的稳定次序是一致的。

$$C_6H_5CH_2^+ \text{和} R-CH=CH-CH_2^+ \approx R_3C^+ > R_2CH^+ > RCH_2^+ > CH_3^+ \gg RCH=CH^+ \text{和} C_6H_5^+$$

当烃基结构相同时，不同卤素表现出不同的活性。其中碘化物最活泼，氟化物最不活泼，其活性次序如下：



$$RI > RBr > RCl > RF$$

由溶解在丙酮里的碘化钠（或钾）组成的试剂，按卤代烷与该试剂进行S_N2反应的活性对它们进行分类相当有用。碘离子是良好的亲核试剂，而丙酮则是极性较小的溶剂，生成卤化钠沉淀的倾向有利于反应向卤素交换的方向移动。由于碘化钠（钾）均可溶于丙酮，但相应的氯化物与溴化物则不溶，因此，产生的氯离子和溴离子便可从溶液中以沉淀析出。

$$RCl + NaI \xrightarrow{\text{丙酮}} RI + NaCl\downarrow$$

$$RBr + NaI \xrightarrow{\text{丙酮}} RI + NaBr\downarrow$$

1．硝酸银试验

取1mL 5％硝酸银醇溶液盛于试管中，加2—3滴试样，振荡后静置5min，若无沉淀可煮沸片刻，生成白色或黄色沉淀，加入1滴5％硝酸，沉淀不溶者视为正反应；若煮沸后只稍微出现浑浊，而无沉淀（加5％硝酸又会发生溶解），则视为负反应。

样品：正氯丁烷、仲氯丁烷、叔氯丁烷、正溴丁烷、溴苯、氯苄、三氯甲烷。

2．碘化钠（钾）丙酮溶液试验

在清洁干燥的试管中加入2mL15％碘化钠丙酮溶液，加入4—5滴试样，记下加入试样的时间，振荡后观察并记录生成沉淀所需的时间。若5min内仍无沉淀生成，可将试管置于50℃水浴中温热（注意勿超过50℃），在6min末，将试管冷至室温，观察是否发生反应，记录结果。

活泼的卤代烷通常在3min内生成沉淀，中等活性的卤代烷温热时才生成沉淀，乙烯型和芳基卤即使加热后也不产生沉淀。

样品：1-氯丁烷，2-氯丁烷，2-溴丁烷，叔丁基氯，溴苯

5.4.3 醇的鉴定

醇和乙酰氯直接作用生成酯的反应可用于醇的定性试验。

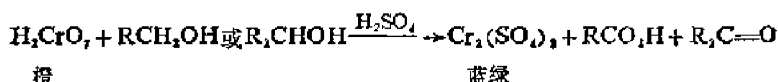
$$CH_3COCl + ROH \longrightarrow CH_3COOR + HCl$$

低级醇的乙酰酯有香味，容易检出；高级醇的乙酰酯因香味很淡或无香味而不适用。

含10个碳以下的醇和硝酸铈铵溶液作用可生成红色的络合物，溶液的颜色由橘黄变成红色，此反应可用来鉴别化合物中是否含有羟基。

$$\underset{\text{橘黄色}}{(NH_4)_2Ce(NO_3)_6} + ROH \longrightarrow \underset{\text{红色}}{(NH_4)_2Ce(OR)(NO_3)_5} + HNO_3$$

酪酸是鉴别醇和醛酮的一个重要试剂，反应在丙酮溶液中进行，可迅速获得明确的结果。酪酸试剂可氧化伯醇、仲醇及所有醛类，在5 s 内产生明显的颜色变化，溶液由橙色变为蓝绿色；而在试验条件下，叔醇和酮不起反应。因此，酪酸试验可使伯、仲醇与叔醇区别开来。



$$H_2CrO_4 + RCH_2OH或R_2CHOH \xrightarrow{H_2SO_4} Cr_2(SO_4)_3 + RCO_2H + R_2C{=}O$$

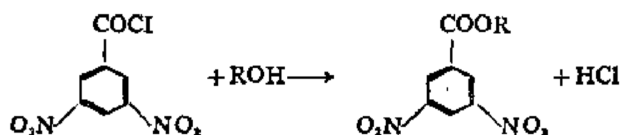
橙　　　　　　　　　　　　　　　　蓝绿

不同类型的醇与氯化锌-盐酸（Lucas）试剂反应的速度不同，三级醇最快，二级醇次之，一级醇最慢，故可用来区别一、二、三级醇。含3—6个碳原子的醇可溶于氯化锌-盐酸溶液中，反应后由于生成不溶于试剂的卤代烷，故会出现混浊或分层，利用各种醇出现混浊或分层的速度不同可加以区别。含 6 个碳原子以上的醇类不溶于水，故不能用此法检验；而甲醇和乙醇由于生成相应卤代烷的挥发性，故此法也不适用。



$$ROH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCl + H_2O$$

醇与3,5-二硝基苯甲酰氯作用得到固体的酯，有固定的熔点，并且容易纯化，可作为衍生物来鉴定醇。



1．酯化反应

取无水醇样品0.5mL放于干燥试管中，逐渐加入0.5mL乙酰氯，振荡，注意有否发热。向管口吹气，观察有无氯化氢白雾逸出。静置1—2min后，倒入3mL水，加入碳酸氢钠粉末使呈中性。如有酯的香味，表示生成了酯。

样品：乙醇，异戊醇

2．硝酸铈铵试验

取 2 滴样品（或固体样品50mg），加入2mL水制成溶液（不溶于水的样品，以2mL二氧六环代替），再加入0.5mL硝酸铈铵试剂，摇荡后观察颜色变化，溶液呈现红色表示有醇存在，并作空白试验对比之。

样品：乙醇，甘油，苄醇，环已醇

硝酸铈铵溶液的配置：取100g硝酸铈铵加250mL 2mol/L硝酸，加热使溶解后放冷。

3．酪酸试验

将 1 滴液体样品（或10mg固体样品）溶于1mL丙酮中，加入 1 滴铬酸试剂，摇荡并注意观察5 s 内发生的现象。伯醇和仲醇呈阳性试验，溶液由橙色变为蓝绿色，叔醇不发生反应，溶液仍保持橙色。为了证实丙酮不含被氧化性杂质即不会产生阳性试验，加 1 滴铬酸于1mL丙酮中进行空白试验，试剂的橙色应至少保持5 s ，否则需更换丙酮。

样品：正丁醇，仲丁醇，叔丁醇；或正戊醇，仲戊醇，叔戊醇

酪酸溶液的配制：取25g酪酸酐（CrO_3）加入到25mL浓硫酸中，搅拌直至形成均匀的浆状液，然后用15mL蒸馏水小心稀释浆状液，搅拌，直至形成清亮的橙色溶液即可。

4．Lucas试验

取伯、仲、叔醇样品各5—6滴分别放入 3 支干燥试管中，加Lucas 试剂（盐酸-氯化锌试

剂）2 mL，摇荡，若溶液立即见有浑浊，并且静置后分层者为叔醇。如不见浑浊，则放在水浴中温热[1]数分钟，塞住管口剧烈摇荡后，静置，溶液慢慢出现浑浊，最后分层者为仲醇，不起作用者为伯醇。

样品：正丁醇、仲丁醇、叔丁醇；或正戊醇、仲戊醇、叔戊醇

盐酸-氯化锌试剂的配制：将无水氯化锌在蒸发皿中加强热熔融，稍冷后在干燥器中冷至室温，取出捣碎，称取136g溶于90mL浓盐酸中。溶解时有大量氯化氢气体和热量放出，放冷后贮于玻璃瓶中，塞严，防止潮气侵入。

5．衍生物的制备

3,5-二硝基苯甲酸酯　在试管中放入0.5g 3,5-二硝基苯甲酰氯[2]，加入2mL样品，在热水浴中加热10min，然后加入10mL冷水，用冰水浴冷却使结晶析出。用玻璃钉漏斗抽滤，所得结晶用10mL10%碳酸钠溶液洗涤。然后移入锥形瓶中，用乙醇-水作溶剂进行重结晶，干燥后测熔点。并与表5.1列出的醇衍生物常数进行对比。

样品：甲醇、乙醇、异丙醇

6．未知物的鉴定

现有六瓶无标签的试剂，已知为叔丁基氯、环已醇、乙醇、氯仿和正丁基氯，请分别鉴别出每个瓶子装的是哪种试剂。

［注释］

（1）低级醇沸点较低，故应在较低温度下加热以免挥发。

（2）3,5-二硝基苯甲酰氯的制备：取30g（约0.14mol）研细的3,5-二硝基苯甲酸和33g（0.16mol）五氯化磷混合，在120—130℃油浴中加热回流75min，把所得的澄清溶液进行减压蒸馏，蒸除三氯氧磷[75℃/2.66kPa（20mmHg）]。残渣用四氯化碳进行重结晶，可得产品25g，熔点66—68℃。

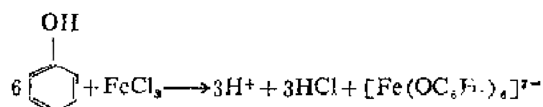
表 5.1　醇的衍生物

醇	bp/℃	1-萘基氨基甲酸酯 mp/℃	3,5-二硝基苯甲酸酯 mp/℃
甲醇	65	124	109
乙醇	78	79	93
异丙醇	82	106	122—123
叔丁醇	83	101	142
烯丙醇	97	108—109	48—49
正丙醇	97	80	74
仲丁醇	99	97	76
叔戊醇	102	72	116
异丁醇	108	104	87
3-戊醇	116	95	101
正丁醇	118	71	64
1-戊醇	138	68	46
1-已醇	156	59,62	58
环已醇	161	129	113
呋喃甲醇	172	130	81
1-辛醇	195	67	61
苄　醇	205	134	113
二苯甲醇	297(mp66—67)	136—139	141

5.4.4 酚的鉴定

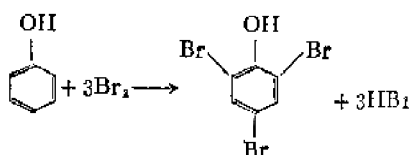
酚类化合物具有弱酸性，与强碱作用生成酚盐而溶于水，酸化后可使酚游离出来。

大多数酚与三氯化铁有特殊的颜色反应，而且各种酚产生不同的颜色，多数酚呈现红、蓝、紫或绿色，颜色的产生是由于形成电离度很大的络合物。以苯酚为例：



一般烯醇类化合物也能与三氯化铁起颜色反应（多数为红紫色），大多数硝基酚类、间位和对位羟基苯甲酸不起颜色反应，某些酚如α-萘酚及β-萘酚等由于在水中溶解度很小，它的水溶液与三氯化铁不产生颜色反应，若采用乙醇溶液则呈正反应。

羟基的存在使苯环活泼性增加，酚类能使溴水褪色，形成溴代酚析出。如苯酚与溴水作用生成白色固体三溴酚：



但要指出的是，这个反应并非酚的特有反应，一切含有易被溴取代的氢原子的化合物，以及一切易被溴水氧化的化合物，如芳胺与硫醇均有此反应。

1．酚的弱酸性

在试管中取酚样品0.1g，逐渐加入水，全溶后，用pH试纸试其水溶液之弱酸性；若不溶于水则可逐渐滴加10%氢氧化钠溶液至全溶(为什么?)，再加10%盐酸溶液使其析出(为什么?)。

样品：苯酚，间苯二酚，对苯二酚，邻硝基苯酚

2．三氯化铁试验

在试管中加入0.5mL 1%样品水溶液或稀乙醇溶液，再加入1%三氯化铁水溶液1—2滴，即有颜色反应，观察各种酚所表现的不同颜色。

样品：苯酚，水杨酸，间苯二酚，对苯二酚，对羟基苯甲酸，邻硝基苯酚

配制1%水杨酸、对羟基苯甲酸和邻硝基苯酚水溶液时需加入少量乙醇或直接用饱和溶液进行试验。

3．溴化

在试管中加入0.5mL 1%样品水溶液，逐渐加入溴水溶液，溴水不断褪色，并观察有无沉淀析出。

样品：苯酚，水杨酸，间苯二酚[1]，对苯二酚，对羟基苯甲酸，邻硝基苯酚，苯甲酸

溴水溶液的配制：溶解15g溴化钾于100mL水中，加入10g溴，振荡。

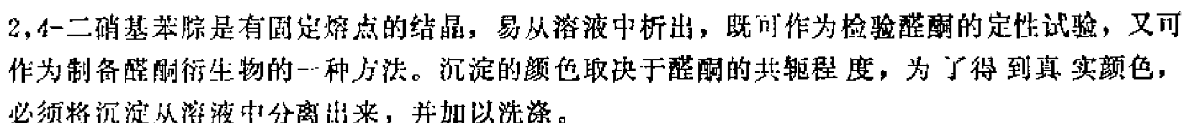
[注释]

（1）间苯二酚的溴化物在水中溶解度较大，需加入较多的溴水溶液才能产生沉淀。

5.4.5 醛和酮的鉴别

醛和酮类化合物含有羰基，能与许多试剂如苯肼、2,4-二硝基苯肼、羟氨、缩氨脲、亚硫

酸氢钠等发生作用。醛和酮在酸性条件下能与2,4-二硝基苯肼作用，生成黄色、橙色或橙红色的2,4-二硝基苯腙沉淀。



2,4-二硝基苯腙是有固定熔点的结晶，易从溶液中析出，既可作为检验醛酮的定性试验，又可作为制备醛酮衍生物的一种方法。沉淀的颜色取决于醛酮的共轭程度，为了得到真实颜色，必须将沉淀从溶液中分离出来，并加以洗涤。

缩醛因可水解生成醛，故也可与2,4-二硝基苯肼作用生成沉淀；某些烯丙醇和苄醇由于易被试剂氧化生成相应的醛酮，因而也对2,4-二硝基苯肼显正性试验。此外，某些醇因含少量的氧化产物，也可与2,4-二硝基苯肼作用产生少量沉淀，故极少量的沉淀一般不应视为正性试验。

鉴于醛比酮易被氧化的性质，选用适当的氧化试剂可加以区别。区别醛酮的一种灵敏的试剂是Tollens试剂，它是银氨络离子的碱性水溶液。反应时醛被氧化成酸，银离子被还原成银附着在试管壁上，故Tollens试验又称银镜反应。

$$RCHO + 2Ag(NH_3)_2^+OH^- \longrightarrow 2Ag\downarrow + RCO_2NH_4 + H_2O + 3NH_3$$

最近有人发现，除醛能发生反应外，酮和某些化合物也对Tollens试剂显正性反应，甚至加碱的Tollens试剂进行空白试验加热到一定温度时试管壁也能出现银镜。因而采用不加碱的银氨溶液与各种醛酮进行银镜反应，其结果更为可靠。

区别醛和酮的另外两种试剂是Fehling试剂和Benedict试剂，它们是含铜离子的络盐（分别为酒石酸和枸橼酸盐）作为氧化剂。用这两种试剂时，一般水溶性的醛可将Cu^{2+}还原为Cu^+，有砖红色的氧化亚铜（Cu_2O）生成视为正性试验。但这两种试剂更多地用于还原性糖的鉴别。

如前所述，铬酸试验也可用来区别醛和酮，由于铬酸在室温下很容易将醛氧化为相应的羧酸，溶液由橘黄色变为绿色，酮在类似条件下不发生反应。

$$3RCHO + \underset{\text{橘黄}}{H_2Cr_2O_7} + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3RCO_2H + \underset{\text{绿}}{Cr_2(SO_4)_3} + 4H_2O$$

由于伯醇和仲醇也可被铬酸氧化，因此铬酸试验不是鉴别醛的特征试验，只有通过用2,4-二硝基苯肼鉴别出羰基后，才能用此法进一步区别醛和酮。

一个鉴别甲基酮的简便方法是次碘酸钠试验，凡具有CH_3CO—基团或其它易被次碘酸钠氧化成这种基团的化合物，如$CH_3-\underset{OH}{CH}-$，均能被次碘酸钠作用生成黄色的碘仿沉淀。

$$RCOCH_3 + 3NaIO \longrightarrow RCOCI_3 + 3NaOH$$

$$RCOCI_3 \xrightarrow{NaOH} RCOONa + CHI_3\downarrow(\text{黄})$$

1．2,4-二硝基苯肼试验

取2,4-二硝基苯肼试剂2mL放入试管中，加入3—4滴试样，振荡，静置片刻，若无沉淀生成，可微热0.5min再振荡，冷后有橙黄色或橙红色沉淀生成，表明样品是羰基化合物。

样品：乙醛水溶液，丙酮，苯乙酮

2,4-二硝基苯肼试剂的配制：取2,4-二硝基苯肼1g，加入7.5mL浓硫酸，溶解后，将此溶液倒入75mL 95%乙醇中，用水稀释至250mL，必要时过滤备用。

2．Tollens试验[1]

在洁净的试管中加入2mL 5%的硝酸银溶液[2]，振荡下逐渐滴加浓氨水，开始溶液中产生棕色沉淀，继续滴加氨水，直到沉淀恰好溶解为止，不宜多加，否则影响试验的灵敏度，得一澄清透明溶液。然后向试管中加入2滴试样（不溶或难溶于水的试样，可加入几滴丙酮使之溶解），摇荡，如无变化，可在手心或在水浴中温热，有银镜生成，表明是醛类化合物。

样品：甲醛水溶液，乙醛水溶液，丙酮，苯甲醛

3．铬酸试验

在试管中将1滴液体试样（或10mg固体试样）溶于1mL试剂级丙酮中，加入数滴铬酸试剂，边加边摇，每次1滴，产生绿色沉淀和溶液橘黄色的消失表明为正性试验。脂肪醛通常在5s内显示混浊，30s内出现沉淀；芳香醛通常需要0.5—2min才能出现沉淀，有些可能需更长的时间。

样品：丁醛，苯甲醛，环己酮

试剂：见5.4.3，3醇的鉴定。

4．碘仿试验

在试管中加入1mL水和3—4滴试样(不溶或难溶于水的试样)，可加入几滴二氧六环使之溶解，再加入1mL 10%氢氧化钠溶液，然后滴加碘-碘化钾溶液至溶液呈浅黄色，振荡后析出黄色沉淀为正性试验。若不析出沉淀，可在温水浴微热，若溶液变成无色，继续滴加2—4滴碘-碘化钾溶液，观察结果。

样品：乙醛水溶液，正丁醛，丙酮，乙醇

碘-碘化钾溶液的配制：溶解10g碘和20g碘化钾于100mL水中。

5．未知物鉴定

现有六瓶无标签试剂，已知其中有环己烷、苯甲醛、丙酮、环己烯、正丁醛和环己醇，试分别鉴定出每个瓶子装的是哪一种试剂。

6．2,4-二硝基苯腙的制备

在锥形瓶中放入0.2g 2,4-二硝基苯肼和2mL浓硫酸，用滴管逐渐加水至固体完全溶解。趁热加5mL 95%乙醇，在此溶液中加入0.2g样品溶于10mL乙醇的溶液，搅动后不久即析出结晶。冷却、抽滤，沉淀用乙醇-水混合溶剂重结晶，得到黄色结晶，测熔点。

［注释］

（1）Tollens试剂久置后将形成雷银（AgN_3）沉淀，容易爆炸，故必须临时配用。进行实验时，切忌用灯焰直接加热，以免发生危险。实验完毕后，应加入少许硝酸，立即煮沸洗去银镜。

（2）硝酸银溶液与皮肤接触，立即形成难于洗去的黑色金属银，故滴加和摇荡时应小心操作。

表 5.2 醛的衍生物

醛	bp/℃	缩氨基脲 mp/℃	2,4-二硝基苯腙 mp/℃
乙 醛	21	162	168
丙 醛	49	82	148
丙烯醛	52	171	165
丁 醛	75	95	123
2-丁烯醛	102		106
呋喃甲醛	162	202	212
苯甲醛	179	222	237
苯乙醛	195	153	121
水杨醛	197	231	248
对甲基苯甲醛	204	234	234

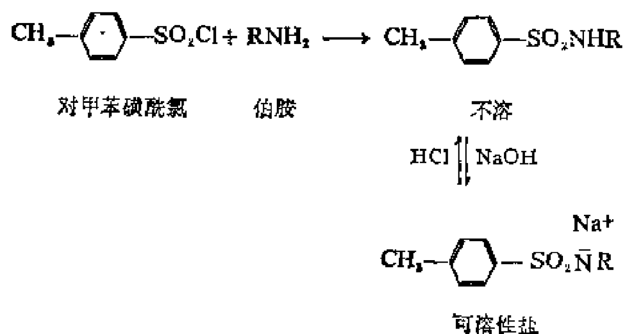
表 5.3 酮的衍生物

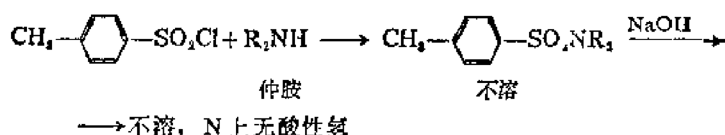
酮	bp/℃	mp/℃	缩氨基脲 mp/℃	2,4-二硝基苯腙 mp/℃
丙 酮	56		187	126
丁 酮	80		146	117
3-戊酮	102		138	156
频哪酮	106		157	125
4-甲基-2-戊烯酮	130		164	205
环戊酮	131		210	146
2-庚酮	151		123	89
环己酮	156		166	162
苯乙酮	202	20	198	238
乙基苯基甲酮	218	21	182	191
二苯酮	305	48	167	238
对溴苯乙酮	225	51	208	230

5.4.6 胺的鉴定

胺类化合物具有碱性，是判断这类化合物最重要的依据，它可以与酸作用形成铵盐。

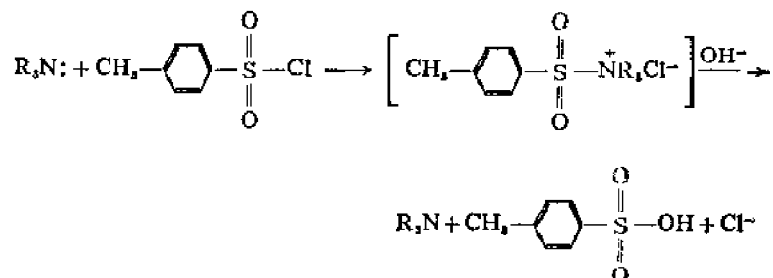
Hinsberg试验是根据伯胺和仲胺与苯磺酰氯发生不同反应结果而区别鉴定的。伯胺与苯磺酰氯反应生成的*N*-取代苯磺酰胺有酸性氢，能溶于氢氧化钠溶液中；而仲胺反应所生成的*N*,*N*-二取代磺酰胺无酸性氢，因而不溶于氢氧化钠溶液。





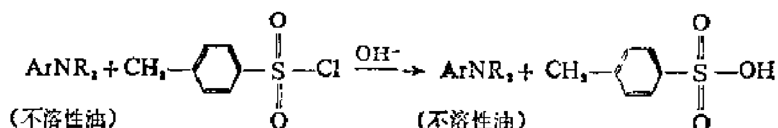
某些伯胺的磺酰胺可生成不溶性钠盐，这可能导致得出该胺为仲胺的错误假定。

叔胺在此条件下不反应，可能是因为叔胺氮上无可被取代的氢。实际上，叔胺可与苯磺酰氯发生反应，然而在大多数情况下，总的结果看来反应似乎没有发生。而脂肪叔胺与芳香叔胺的情况又有所不同。对大多数脂肪族叔胺，反应是按下列方式进行的。



表面看来，叔胺似乎未发生任何反应，而反应的确是发生了。此外，许多脂肪族叔胺在反应介质中保留时易生成络合沉淀，因此试验时间不宜太长。

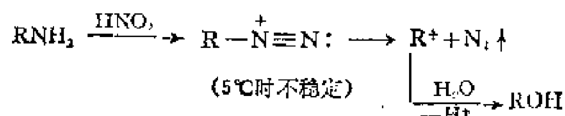
芳香叔胺通常不溶于反应介质并形成油状物沉于试管底部，此情况下，介质中的氢氧根离子能迅速与磺酰氯反应而不会与胺作用，结果仍观察不到发生了反应。

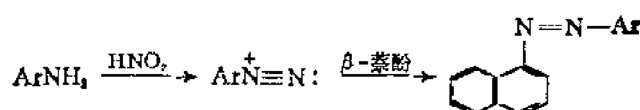


当芳香叔胺溶于反应介质时，导致发生复杂的次级反应。特别是使用过量试剂和加热的情况下，往往产生深色的染料。

由于上述原因，进行Hinsberg试验时，必须使用试剂级的胺以免混入杂质；微量沉淀不应视为正性反应；操作应迅速，反应时间不宜太长，只能微热。许多叔胺在更剧烈的条件下会导致进一步反应。

亚硝酸试验可用来区别伯胺和仲胺，也可用来鉴别脂肪族伯胺和芳香族伯胺。在试验条件下，脂肪族伯胺与亚硝酸作用生成相应的醇，并在常温下放出氮气；芳香族伯胺与亚硝酸在低温下生成稳定的重氮盐，重氮盐可与β-萘酚发生偶联生成橙红色的染料，这是芳香伯胺所独有的反应；仲胺与亚硝酸作用生成黄色油状或固体的亚硝基化合物。亚硝基化合物通常有致癌作用，操作时应避免与皮肤接触。







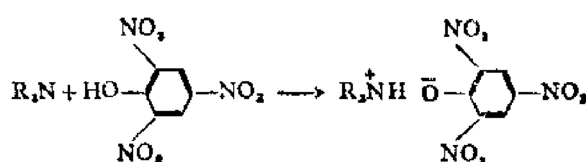
苯甲酰胺和苯磺酰是伯胺和仲胺合适的衍生物，而叔胺则一般利用它的成盐性质。



利用Hinsberg反应制备磺酰胺时，应注意原料应足量，最终产物可用95%乙醇重结晶。

鉴定叔胺一般利用它的成盐性质，碘甲烷和苦味酸盐都为结晶的盐。





1．溶解度与碱性试验

取3—4滴试样，逐渐加入1.5mL水，观察是否溶解。如冷水热水均不溶，可逐渐加入10%硫酸使其溶解，再逐渐滴加10%氢氧化钠溶液，观察现象。

样品：甲胺盐酸盐，苯胺

2．Hinsberg试验

取3支试管，配好塞子，在试管中分别加入0.5mL液体试样、2.5mL 10%氢氧化钠溶液和0.5mL苯磺酰氯，塞好塞子，用力摇振3—5min。手触试管底部，试验哪支试管发热，为什么？取下塞子，摇振下在水浴中温热1min[1]，冷却后用pH试纸检验3支试管内的溶液是否呈碱性，若不呈碱性，可再加几滴氢氧化钠溶液。观察下述三种情况并判断试管内是哪一级胺。

（1）如有沉淀析出，用水稀释并摇振后沉淀不溶解，表明为仲胺。

（2）如最初不析出沉淀或经稀释后沉淀溶解，小心加入6mol/L的盐酸至溶液呈酸性，此时若生成沉淀，表明为伯胺。

（3）试验时无反应发生，溶液仍有油状物，表明为叔胺。

样品：苯胺，*N*-甲基苯胺，*N*，*N*-二甲苯胺

3．亚硝酸试验

在一支大试管中加入3滴（0.1mL）试样和2mL 30%硫酸溶液，混匀后在冰盐浴中冷却至5 ℃以下。另取2支试管，分别加入2mL 10%亚硝酸钠水溶液和2mL 10%氢氧化钠溶液，并在氢氧化钠溶液中加入0.1g *β*-萘酚，混匀后也置于冰盐浴中冷却。

将冷却后的亚硝酸钠溶液在摇荡下加入冷的胺溶液中并观察现象，在5 ℃或低于5 ℃时大量冒出气泡表明为脂肪族伯胺，形成黄色油状液或固体通常为仲胺。

在5 ℃时无气泡或仅有极少气泡冒出，取出一半溶液，让温度升至室温或在水浴中温热，注意有无气泡（氮气）冒出。向剩下的一半溶液中滴加*β*-萘酚碱溶液振荡后如有红色偶氮染料沉淀析出，则表明未知物肯定为芳香族伯胺。

样品：苯胺，N-甲基苯胺，丁胺

4．衍生物的制备

（1）苯甲酰胺的制备

在50mL锥形瓶中，加入15mL 5%氢氧化钠溶液、0.5mL(0.5g) 胺和1mL(1.2g) 苯甲酰氯，塞好塞子，充分摇振反应混合物2—3min，小心打开瓶塞，释放瓶内压力。继续摇振直至苯甲酰氯气味消失。用玻璃钉漏斗抽滤析出的沉淀，用水洗涤后接着用少量5%的盐酸洗涤，用乙醇或乙醇-水重结晶，干燥后测定熔点。

样品：苯胺，N-甲基苯胺

（2）季铵盐的制备

在干燥的试管中混合0.5mL(0.5g) 胺和0.5mL碘甲烷(bp43℃)，在手掌中温热5min，塞紧试管，在冰浴中放置10min，然后加入2—3mL无水乙醚或无水苯，抽滤析出的晶体，并用少量溶剂洗涤，用无水甲醇或无水乙醇重结晶。季铵盐在空气中易潮解，产品应密封保存。许多季铵盐在熔点附近发生分解。

样品：N,N-二甲苯胺

[注释]

（1）苯磺酰氯水解不完全时，可与叔胺混在一起，沉于试管底部，酸化时，叔胺虽已溶解，而苯磺酰氯仍以油状物存在，往往会得出错误的结论。为此在酸化之前，应在水浴上加热，使苯磺酰氯水解完全，此时叔胺全部浮在溶液上面，下部无油状物。

表 5.4 伯胺和仲胺的衍生物

胺	bp/℃	苯甲酰胺mp/℃
乙胺	17	80
正丙胺	49	84
二乙胺	55	42
仲丁胺	63	76
异丁胺	69	57
哌啶	105	48
乙二胺	116	249
正己胺	128	40
吗啡	130	75
环己胺	134	149
苯胺	183	160
苄胺	184	105
α-苯乙胺	185	120
N-甲苯胺	192	102
β-苯乙胺	198	116
邻苯二胺	199	143
间苯二胺	203	125
N-乙基苯胺	205	60
邻氯苯胺	207	99

5.4.7 羧酸的鉴定

羧酸具有酸的通性，可与氢氧化钠和碳酸氢钠发生成盐反应，这是判断这类化合物最重要

的依据。

由于羧酸较强的酸性，故可通过用标准碱滴定来确定其中和当量。

$$中和当量=\frac{羧酸的质量(mg)}{NaOH的浓度(mol/L)\times所加NaOH的体积(mL)}$$

一元羧酸的中和当量等于它的相对分子质量，多元酸中和当量等于酸的相对分子质量除以分子中羧基的数目。中和当量可用于鉴定一个具体的酸，它几乎像衍生物一样有用。

某些酚特别是环上邻位和对位有吸电子取代基的酚有与羧酸类似的酸性，这些酚可通过氯化铁试验加以排除。

1. 溶解度和酸性试验

水溶性酸可用pH试纸直接测量水溶液的pH值。非水溶性的羧酸可将试样溶于少量乙醇或甲醇，然后滴加水使溶液恰至变浊，再加入1—2滴醇使溶液变清，用pH试纸测量溶液的酸性。

取少量试样溶于5%碳酸氢钠溶液，观察现象。如化合物为羧酸，溶液中将产生二氧化碳气泡。

样品：乙酸，苯甲酸

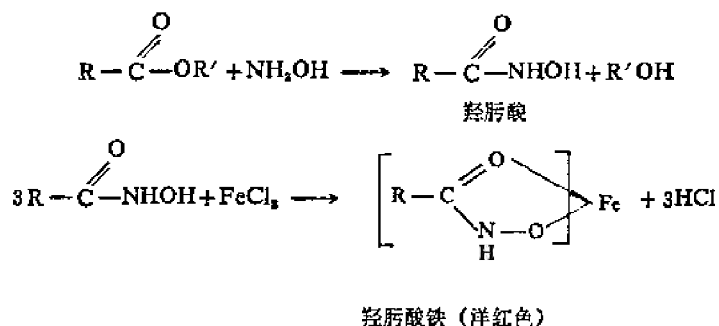
2. 中和当量

准确称量约0.2g酸于125mL锥形瓶中，用50mL水、乙醇或醇的水溶液溶解，必要时可加以温热。然后用标准的氢氧化钠溶液（浓度约为0.1mol/L）滴定，用酚酞作指示剂。计算酸的中和当量。

5.4.8 酯的鉴定

从形式上看，酯可以看作是酸和醇脱水的产物。鉴别酯的两个最普通的试验是氧肟酸铁试验和碱性水解。水解和皂化当量的操作比较困难而且费时，故不在此讨论。

所谓氧肟酸铁试验是指酯首先与羟胺作用形成羟肟酸，后者与三氯化铁在弱酸性溶液中络合形成洋红色的可溶性羟肟酸铁。



羟肟酸铁（洋红色）

所有羧酸酯（包括内酯和聚酯）根据其结构特征，均可显示不同深度的洋红色。酰氯和酸酐也可产生正性试验。除甲酸可显红色外，其它羧酸均为负性试验。大多数酰胺也可产生正性试验，但腈类化合物大多为负性结果。

羟肟酸铁试验

在开始前必须先进行初步试验，以确定待试样品中有无与三氯化铁起颜色反应的官能团，如有，则不能用此试验鉴别。

将1滴液体未知物或几粒固体未知物晶体溶于1mL 95%乙醇，加入1mL 1mol/L的盐酸及

1 滴 5 %三氯化铁溶液，溶液应是黄色，如有橙、红、蓝、紫等颜色出现，不能进行氧肟酸铁试验。

如待试样品不显示烯醇特征，按下述方法进行。在试管中混合1mL 0.5mol/L盐酸羟胺的乙醇溶液，0.2mL 6mol/L氢氧化钠溶液和 2 滴液体试样或40—50mg固体酯。将溶液煮沸，稍冷后加入2mL 1mol/L的盐酸，如溶液浑浊，加入约2mL乙醇使其变清。然后加入 1 滴 5 %三氯化铁溶液。如果产生的颜色很快褪去，继续滴加三氯化铁溶液直至溶液不变色为止。深的洋红色表示正性试验。

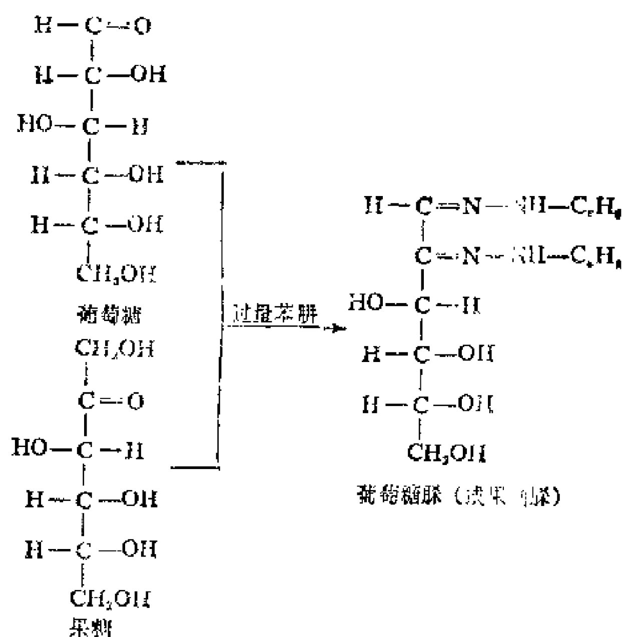
样品：乙酸乙酯，苯甲酸乙酯

5.4.9 糖的鉴定

糖类化合物是指多羟基醛或多羟基酮以及它们的缩合物，通常分为单糖（如葡萄糖、果糖）、双糖（如蔗糖、麦芽糖）和多糖（淀粉、纤维素）。

糖类化合物一个比较普遍的定性反应是Molish反应，即在浓硫酸存在下，糖与 α-萘酚作用生成紫色环。紫色环生成的原因通常认为是糖被浓硫酸脱水生成糠醛或糠醛衍生物，后者再进一步与 α-萘酚缩合成有色物质。

单糖又称还原性糖，能还原Fehling试剂、Benedict试剂和Tollens试剂。并且能与过量的苯肼生成脎。单糖与苯肼的作用是一个很重要的反应，糖脎有良好的结晶和一定的熔点，根据糖脎的形状和熔点可以鉴别不同的糖。果糖和葡萄糖结构不同但能形成相同的脎。



虽然葡萄糖和果糖形成相同的脎，但是由于反应速度不同，析出糖脎的时间也不同，所以还是可以用这一反应加以区别和鉴定的。

双糖由于两个单糖的结合方式不同，有的有还原性，有的则没有。麦芽糖、乳糖、纤维二糖等分子里有一个半缩醛基，属于还原糖，也能成脎。蔗糖分子里没有半缩醛结构，所以没有还原性，也不能成脎。

淀粉和纤维素都是由很多葡萄糖缩合而成。葡萄糖以 α-苷键连接则形成淀粉；若以 β-苷

键结合则形成纤维素。两者均无还原性。淀粉与碘生成蓝色，在酸或淀粉酶作用下水解生成葡萄糖。

1. α-萘酚试验（Molish试验）[1]

在试管中加入0.5mL 5%糖水溶液，滴入2滴10% α-萘酚的酒精溶液，混合均匀后把试管倾斜45°，沿管壁慢慢加入1mL浓硫酸（勿摇动），硫酸在下层，试液在上层，若两层交界处出现紫色环，表示溶液含有糖类化合物。

样品：葡萄糖，蔗糖，淀粉，滤纸浆

2. Fehling试验

取Fehling Ⅰ和Fehling Ⅱ溶液各0.5mL[2]，混合均匀，并于水浴中微热后，加入样品5滴，振荡，再加热，注意颜色变化及有否沉淀析出。

样品：葡萄糖，果糖，蔗糖，麦芽糖

Fehling溶液配制：因酒石酸钾钠和氢氧化铜混合后生成的络合物不稳定，故需分别配制，试验时将二溶液混合。

Fehling Ⅰ：将3.5g五水合硫酸铜溶于100mL水中，即得淡蓝色的Fehling Ⅰ试剂。

Fehling Ⅱ：将17g五结晶水酒石酸钾钠溶于20mL热水中，然后加入20mL含5g氢氧化钠的水溶液，稀释至100mL即得无色清亮的Fehling试剂Ⅱ。

3. Benedict试验

用Benedict试剂[3]代替Fehling试剂做以上试验。

样品：葡萄糖，果糖，蔗糖，麦芽糖

Benedict试剂的配制：取173g柠檬酸钠和100g无水碳酸钠溶解于800mL水中。再取17.3g结晶硫酸铜溶解在100mL水中，慢慢将此溶液加入上述溶液中，最后用水稀释至1L，如溶液不澄清，可过滤之。

4. Tollens试验

在洗净的试管中加入1mL Tollens试剂[4]，再加入0.5mL 5%糖溶液，在50℃水浴中温热，观察有无银镜生成。

样品：葡萄糖，果糖，麦芽糖，蔗糖

5. 成脎反应

在试管中加入1mL 5%试样，再加入0.5mL 10%苯肼盐酸盐溶液和0.5mL 15%醋酸钠溶液[5]，在沸水浴中加热并不断振摇，比较产生脎结晶的速度，记录成脎的时间，并在低倍显微镜下观察脎的结晶形状（见图5.3）。

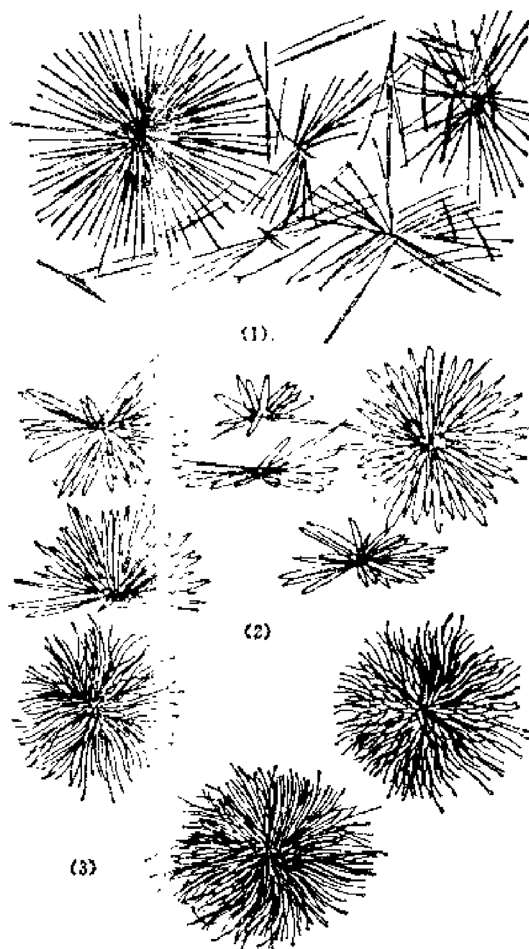


图 5.3 糖脎的晶形

（1）葡萄糖脎；（2）麦芽糖脎；（3）乳糖脎

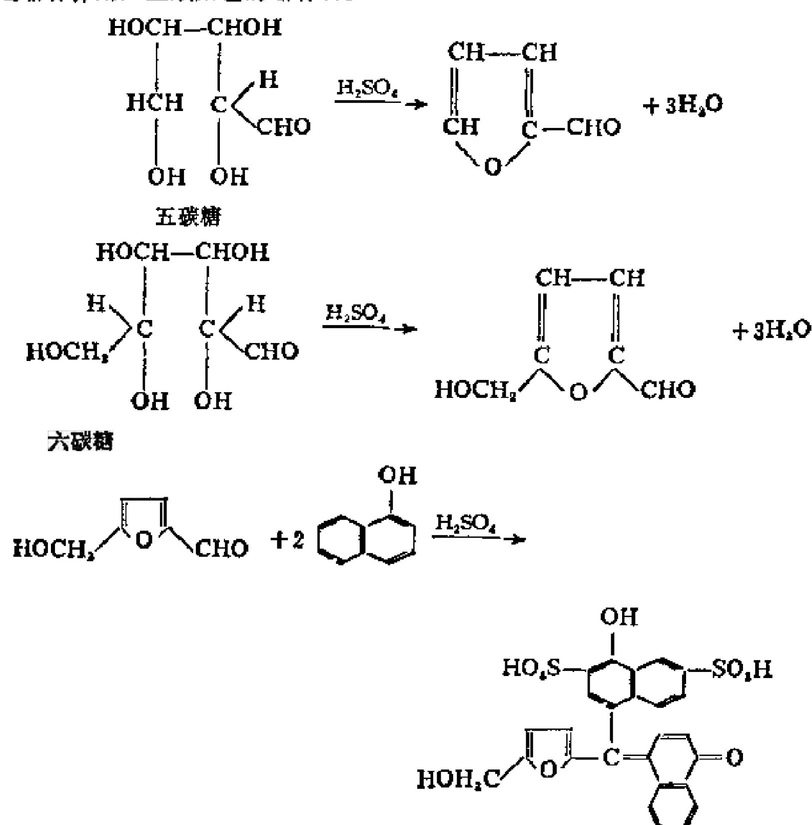
样品：葡萄糖，果糖，蔗糖[6]，麦芽糖

6．淀粉水解

在试管中加入3mL淀粉溶液，再加0.5mL稀硫酸，于沸水浴中加热5min，冷却后用10%氢氧化钠溶液中和至中性。取2滴与Fehling试剂作用，观察现象。

［注释］

（1）糖类化合物与浓硫酸作用生成糠醛及其衍生物（如羟甲基糠醛）等，其显色原因可能是糠醛及其衍生物与α-萘酚起缩合作用，生成紫色的缩合物。

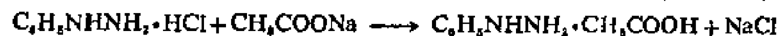


（2）Fehling试剂的配置方法见醛酮性质试验部分。

（3）Benedict试剂为Fehling试剂的改进，试剂稳定，不必临时配制，同时它还原糖类时很灵敏。

（4）Tollens试剂配法见醛酮性质试验部分。

（5）醋酸钠与苯肼盐酸盐作用生成苯肼醋酸盐，弱酸弱碱所生成的盐在水中容易水解生成苯肼。



$$C_6H_5NHNH_2\cdot HCl+CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5NHNH_2\cdot CH_3COOH+NaCl$$



$$C_6H_5NHNH_2\cdot CH_3COOH \rightleftharpoons C_6H_5NHNH_2+CH_3COOH$$

苯肼毒性较大，操作时应小心，防止试剂溢出或沾到皮肤上。如不慎触及皮肤，应先用稀醋酸洗，继之以水洗。

（6）蔗糖不与苯肼作用生成脎，但经长时间加热，可能水解成葡萄糖与果糖，因而也有少量糖脎沉淀出现。

5.4.10 未知物的鉴定举例

根据前面所讨论的波谱（见2.5和2.6）及所述化学方法，可推测未知物的结构，现举例如下。

某学生实验时得到一种未知物，分析结果为：

初步观察：无色透明液体，沸点143—145℃，有酯香味，灼烧试验火焰带蓝色。

元素分析：不含卤素、硫或氮。

溶解度试验：溶于水和乙醚，水溶液呈中性。

官能团试验：与硝酸铈铵、溴的四氯化碳溶液、2,4-二硝基苯肼、铬酸均为负性试验；但羟肟酸铁呈阳性试验。

波谱分析：该未知物的红外光谱和核磁共振谱见图5.4。

红外光谱在1750cm⁻¹和1230cm⁻¹有吸收峰，可能为酯羰基（$\rangle C=O$）和C—O—C键的伸缩振动。官能团定性试验已排除了该化合物为醛或酮的可能性。

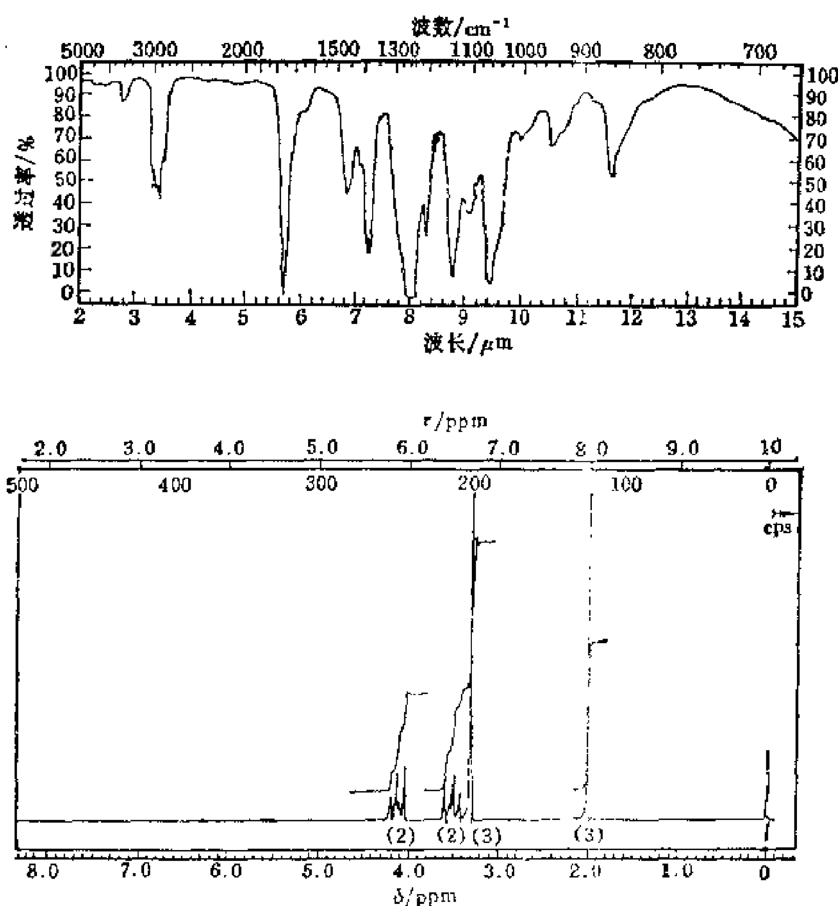


图 5.4 未知物的红外光谱和核磁共振谱图

该化合物的¹HNMR谱从左到右有四组峰，分别为：δ4.1，三重峰；δ3.5，三重峰；δ3.3，单峰；δ2.0，单峰。积分高度比为16:16:24:24，化为最小整数比为2:2:3:3。δ2.0和δ3.3两个单峰相当于周围无其它质子存在的甲基，第二个单峰明显移向低场（δ3.3），表明甲基可能与氧键合。但甲酯的可能性不大，甲酯甲基的化学位移通常在δ3.7—4.1的范围内。化学位移相当于醇或醚的α氢，但波谱分析与官能团试验表明无羟基存在，故可能为氧甲基（CH_3O—），

这与红外光谱在1050cm⁻¹有脂肪醚C—O—C的伸缩振动是一致的。δ4.1和δ3.5两个三重峰与X—CH_2CH_2—Y型的结构相符。

根据初步观察，元素分析、溶解度试验、官能团试验和波谱分析，初步判断该化合物为2-甲氧基乙酸乙酯。



查阅衍生物表可知，2-甲氧基乙酸乙酯的沸点为145℃，与未知物的沸点是一致的。

衍生物的制备：为进一步证实这一结果，可将酯水解为相应的醇，并将醇转化为衍生物3,5-二硝基苯甲酸酯或1-萘基氨基甲酸酯，纯化后测定熔点。查阅更为详尽的醇的衍生物表，2-甲氧基乙醇的1-萘基氨基甲酸酯衍生物的熔点为113℃。

学生最后对未知物进行了元素定量分析，结果是：C50.83%，H8.53%，O40.63%，元素的摩尔比为C∶H∶O＝1.67∶3.33∶1.00，化为整数比为C∶H∶O＝5∶10∶3，与2-甲氧基乙酸乙酯的分子式是相吻合的。

附　　录

I．常用元素相对原子质量表

附表 1

元素名称		相对原子质量	元素名称		相对原子质量
银	Ag	107.87	锂	Li	6.941
铝	Al	26.98	镁	Mg	24.31
硼	B	10.81	锰	Mn	54.938
钡	Ba	137.34	钼	Mo	95.94
溴	Br	79.904	氮	N	14.007
碳	C	12.00	钠	Na	22.99
钙	Ca	40.08	镍	Ni	58.71
氯	Cl	35.45	氧	O	15.999
铬	Cr	51.996	磷	P	30.97
铜	Cu	63.54	铅	Pb	207.19
氟	F	18.998	钯	Pd	106.4
铁	Fe	55.847	铂	Pt	195.09
氢	H	1.008	硫	S	32.064
汞	Hg	200.59	硅	Si	28.086
碘	I	126.904	锡	Sn	118.69
钾	K	39.10	锌	Zn	65.37

I．常用酸碱溶液密度及百分组成表

盐　　酸

附表 2

HCl 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HCl克数	HCl 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HCl克数
1	1.0032	1.003	22	1.1083	24.38
2	1.0082	2.006	24	1.1187	26.85
4	1.0181	4.007	26	1.1290	29.35
6	1.0279	6.167	28	1.1392	31.90
8	1.0376	8.301	30	1.1492	34.48
10	1.0474	10.47	32	1.1593	37.10
12	1.0574	12.69	34	1.1691	39.75
14	1.0675	14.95	36	1.1789	42.44
16	1.0776	17.24	38	1.1885	45.16
18	1.0878	19.58	40	1.1980	47.92
20	1.0980	21.96			

硫　酸

附表 3

H_2SO_4 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含H_2SO_4克数	H_2SO_4 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含H_2SO_4克数
1	1.0051	1.005	65	1.5533	101.0
2	1.0118	2.024	70	1.6105	112.7
3	1.0184	3.055	75	1.6692	125.2
4	1.0250	4.100	80	1.7272	138.2
5	1.0317	5.159	85	1.7786	151.2
10	1.0661	10.66	90	1.8144	163.3
15	1.1020	16.53	91	1.8195	165.6
20	1.1394	22.79	92	1.8240	167.8
25	1.1783	29.46	93	1.8279	170.2
30	1.2185	36.56	94	1.8312	172.1
35	1.2599	44.10	95	1.8337	174.2
40	1.3028	52.11	96	1.8355	176.2
45	1.3476	60.64	97	1.8364	178.1
50	1.3951	69.76	98	1.8361	179.9
55	1.4453	79.49	99	1.8342	181.6
60	1.4983	89.90	100	1.8305	183.1

硝　酸

附表 4

HNO_3 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HNO_3克数	HNO_3 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HNO_3克数
1	1.0036	1.004	65	1.3913	90.43
2	1.0091	2.018	70	1.4134	98.94
3	1.0146	3.044	75	1.4337	107.5
4	1.0201	4.080	80	1.4521	116.2
5	1.0256	5.128	85	1.4686	124.8
10	1.0543	10.54	90	1.4826	133.4
15	1.0842	16.26	91	1.4850	135.1
20	1.1150	22.30	92	1.4873	136.8
25	1.1469	28.67	93	1.4892	138.5
30	1.1800	35.40	94	1.4912	140.2
35	1.2140	42.49	95	1.4932	141.9
40	1.2463	49.85	96	1.4952	143.5
45	1.2783	57.52	97	1.4974	145.2
50	1.3100	65.50	98	1.5008	147.1
55	1.3393	73.66	99	1.5056	149.1
60	1.3667	82.00	100	1.5129	151.3

醋　酸

附表 5

CH_3COOH 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含CH_3COOH克数	CH_3COOH 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含CH_3COOH克数
1	0.9996	0.9996	65	1.0666	69.33
2	1.0012	2.002	70	1.0685	74.80
3	1.0025	3.008	75	1.0696	80.22
4	1.0040	4.016	80	1.0700	85.60
5	1.0055	5.028	85	1.0689	90.86
10	1.0125	10.13	90	1.0661	95.95
15	1.0195	15.29	91	1.0652	96.93
20	1.0263	20.53	92	1.0643	97.92
25	1.0326	25.82	93	1.0632	98.88
30	1.0384	31.15	94	1.0619	99.82
35	1.0438	36.53	95	1.0606	100.7
40	1.0488	41.95	96	1.0588	101.6
45	1.0534	47.40	97	1.0570	102.5
50	1.0575	52.88	98	1.0549	103.4
55	1.0611	58.36	99	1.0524	104.2
60	1.0642	63.85	100	1.0498	105.0

氢溴酸

附表 6

HBr 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HBr克数	HBr 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HBr克数
10	1.0723	10.7	45	1.4446	65.0
20	1.1579	23.2	50	1.5173	75.8
30	1.2580	37.7	55	1.5953	87.7
35	1.3150	46.0	60	1.6787	100.7
40	1.3772	55.1	65	1.7675	114.9

氢碘酸

附表 7

HI 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HI克数	HI 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含HI克数
20.77	1.1578	24.4	56.78	1.6998	96.5
31.77	1.2962	41.2	61.97	1.8218	112.8
42.7	1.4489	61.9			

发烟硫酸

附表 8

游离SO_3质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL中游离SO_3克数	游离SO_3质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL中游离SO_3克数
1.54	1.860	2.8	10.07	1.900	19.1
2.66	1.865	5.0	10.56	1.905	20.1
4.28	1.870	8.0	11.43	1.910	21.8
5.44	1.875	10.2	13.33	1.915	25.5
6.42	1.880	12.1	15.95	1.920	30.6
7.29	1.885	13.7	18.67	1.925	35.9
8.16	1.890	15.4	21.34	1.930	41.2
9.43	1.895	17.7	25.65	1.935	49.6

氢氧化铵

附表 9

NH_3质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含NH_3克数	NH_3质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含NH_3克数
1	0.9939	9.94	16	0.9362	149.8
2	0.9895	19.79	18	0.9295	167.3
4	0.9811	39.24	20	0.9229	184.6
6	0.9730	58.38	22	0.9164	201.6
8	0.9651	77.21	24	0.9101	218.4
10	0.9575	95.75	26	0.9040	235.0
12	0.9501	114.0	28	0.8980	251.4
14	0.9430	132.0	30	0.8920	267.6

氢氧化钠

附表 10

NaOH质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含NaOH克数	NaOH质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含NaOH克数
1	1.0095	1.010	26	1.2848	33.40
2	1.0207	2.041	28	1.3064	36.58
4	1.0428	4.171	30	1.3279	39.84
6	1.0648	6.389	32	1.3490	43.17
8	1.0869	8.695	34	1.3696	46.57
10	1.1089	11.09	36	1.3900	50.04
12	1.1309	13.57	38	1.4101	53.58
14	1.1530	16.14	40	1.4300	57.20
16	1.1751	18.80	42	1.4494	60.87
18	1.1972	21.55	44	1.4685	64.61
20	1.2191	24.38	46	1.4873	68.42
22	1.2411	27.30	48	1.5065	72.31
24	1.2629	30.31	50	1.5253	76.27

氢氧化钾

附表 11

KOH 质量百分数	密度 d_4^{15}	100mL水溶液中含KOH克数	KOH 质量百分数	密度 d_4^{15}	100mL水溶液中含KOH克数
1	1.0083	1.008	28	1.2695	35.55
2	1.0175	2.035	30	1.2905	38.72
4	1.0359	4.144	32	1.3117	41.97
6	1.0544	6.326	34	1.3331	45.33
8	1.0730	8.584	36	1.3549	48.78
10	1.0918	10.92	38	1.3765	52.32
12	1.1108	13.33	40	1.3991	55.96
14	1.1299	15.82	42	1.4215	59.70
16	1.1493	19.70	44	1.4443	63.55
18	1.1688	21.04	46	1.4673	67.50
20	1.1884	23.77	48	1.4907	71.55
22	1.2083	26.58	50	1.5143	75.72
24	1.2285	29.48	52	1.5392	79.99
26	1.2489	32.47			

碳酸钠

附表 12

Na_2CO_3 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含Na_2CO_3克数	Na_2CO_3 质量百分数	密度 d_4^{20}	100mL水溶液中含Na_2CO_3克数
1	1.0086	1.009	12	1.1244	13.49
2	1.0190	2.038	14	1.1463	16.05
4	1.0398	4.159	16	1.1682	18.50
6	1.0606	6.364	18	1.1905	21.33
8	1.0816	8.653	20	1.2132	24.26
10	1.1029	11.03			

常用的酸和碱

附表 13

溶液	密度(d_4^{20})	%（质量）	mol/L	g/100mL
浓盐酸	1.19	37	12.0	44.0
恒沸点盐酸(252mL浓盐酸＋200mL)水，沸点110℃	1.10	20.2	6.1	22.2
10%盐酸(100mL浓盐酸＋32mL水)	1.05	10	2.9	10.5
5%盐酸(50mL浓盐酸＋380.5mL水)	1.03	5	1.4	5.2
1mol/L盐酸(41.5mL浓盐酸稀释到500mL)	1.02	3.6	1	3.6
恒沸点氢溴酸（沸点126℃）	1.49	47.5	8.8	70.7
恒沸点氢碘酸（沸点127℃）	1.7	57	7.6	97
浓硫酸	1.84	96	18	177
10%硫酸(25mL浓硫酸＋398mL水)	1.07	10	1.1	10.7
0.5mol/L硫酸(13.9mL浓硫酸稀释到500mL)	1.03	4.7	0.5	4.9
浓硝酸	1.42	71	16	101
10%氢氧化钠	1.11	10	2.8	11.1
浓氨水	0.9	28.4	15	25.9

Ⅲ. 常用有机溶剂沸点、密度表

附表 14

名　称	沸点/℃	密度d_4^{20}	名　称	沸点/℃	密度d_4^{20}
甲　醇	64.96	0.7914	苯	80.1	0.87865
乙　醇	78.5	0.7893	甲苯	110.6	0.8669
乙　醚	34.51	0.71378	二甲苯(*o*-, *m*-, *p*-)	140	
丙　酮	56.2	0.7899	氯　仿	61.7	1.4832
乙　酸	117.9	1.0492	四氯化碳	76.54	1.5940
乙　酐	139.55	1.0820	二硫化碳	46.25	1.2632
乙酸乙酯	77.06	0.9003	硝基苯	210.8	1.2037
二氧六环	101.1	1.0337	正丁醇	117.25	0.8098

Ⅳ. 水的蒸气压力表(0—100℃)

附表 15

℃	*p*/mmHg*	℃	*p*/mmHg*	℃	*p*/mmHg*	℃	*p*/mmHg*
0	4.579	15	12.788	30	31.824	85	433.6
1	4.926	16	13.634	31	33.695	90	526.76
2	5.294	17	14.530	32	35.663	91	546.05
3	5.685	18	15.477	33	37.729	92	566.99
4	6.101	19	16.477	34	39.898	93	588.60
5	6.543	20	17.535	35	42.175	94	610.90
6	7.013	21	18.650	40	55.324	95	633.90
7	7.513	22	19.827	45	71.88	96	657.62
8	8.045	23	21.068	60	92.51	97	682.07
9	8.609	24	22.377	56	118.04	98	707.27
10	9.209	25	23.756	60	149.38	99	733.24
11	9.844	26	25.209	65	187.54	100	760.00
12	10.518	27	26.739	70	233.7		
13	11.231	28	28.349	75	289.1		
14	11.987	29	30.043	80	355.1		

* 1mmHg≈133Pa

Ⅴ. 常用有机溶剂的纯化

有机化学实验离不开溶剂，溶剂不仅作为反应介质，在产物的纯化和后处理中也经常使用。市售的有机溶剂有工业、化学纯和分析纯等各种规格，纯度愈高，价格愈贵。在有机合成中，常常根据反应的特点和要求，选用适当规格的溶剂，以便使反应能够顺利地进行而又符合勤俭节约的原则。某些有机反应（如Grignard反应等），对溶剂要求较高，即使微量杂质或水分的存在，也会对反应速率、产率和纯度带来一定的影响。由于有机合成中使用溶剂的量都比较大，若仅依靠购买市售纯品，不仅价值较贵，有时也不一定能满足反应的要求。因此了解有机溶剂性质及纯化方法，是十分重要的。有机溶剂的纯化，是有机合成工作的一项基本操作，

这里介绍了按市售的普通溶剂，在实验室条件下，常用的纯化方法。

1．无水乙醚(absolute ether)

bp34.51℃，n_D^{20} 1.3526，d_4^{20} 0.71378

普通乙醚中常含有一定量的水、乙醇及少量过氧化物等杂质，这对于要求以无水乙醚作溶剂的反应（如Grignard反应），不仅影响反应的进行，且易发生危险。试剂级的无水乙醚，往往也不合要求，且价格较贵，因此在实验中常需自行制备。制备无水乙醚时首先要检验有无过氧化物。为此取少量乙醚与等体积的2%碘化钾溶液，加入几滴稀盐酸一起振摇，若能使淀粉溶液呈紫色或蓝色，即证明有过氧化物存在。除去过氧化物可在分液漏斗中加入普通乙醚和相当于乙醚体积1/5的新配制硫酸亚铁溶液[1]，剧烈摇动后分去水溶液。除去过氧化物后，按照下述操作进行精制。

［步骤］

在250mL圆底烧瓶中，放置100mL除去过氧化物的普通乙醚和几粒沸石，装上冷凝管。冷凝管上端通过一带有侧槽的橡皮塞，插入盛有10mL浓硫酸[2]的滴液漏斗。通入冷凝水，将浓硫酸慢慢滴入乙醚中，由于脱水作用所产生的热，乙醚会自行沸腾。加完后摇动反应物。

待乙醚停止沸腾后，拆下冷凝管，改成蒸馏装置。在收集乙醚的接受瓶支管上连一氯化钙干燥管，并用与干燥管连接的橡皮管把乙醚蒸气导入水槽。加入沸石后，用事先准备好的水浴加热蒸馏。蒸馏速度不宜太快，以免乙醚蒸气冷凝不下来而逸散室内[3]。当收集到约70mL乙醚，且蒸馏速度显著变慢时，即可停止蒸馏。瓶内所剩残液，倒入指定的回收瓶中，切不可将水加入残液中（为什么？）。

将蒸馏收集的乙醚倒入干燥的锥形瓶中，加入1g钠屑或1g钠丝，然后用带有氯化钙干燥管的软木塞塞住，或在木塞中插入一末端拉成毛细管的玻璃管，这样可以防止潮气侵入并可使产生的气体逸出。放置24h以上，使乙醚中残留的少量水和乙醇转化为氢氧化钠和乙醇钠。如不再有气泡逸出，同时钠的表面较好，则可储放备用。如放置后，金属钠表面已全部发生作用，需重新压入少量钠丝，放置至无气泡发生。这种无水乙醚可符合一般无水要求[4]。

［注释］

（1）硫酸亚铁溶液的配制　在110mL水中加入6mL浓硫酸，然后加入60g硫酸亚铁。硫酸亚铁溶液久置后容易氧化变质，因此需在使用前临时配制。使用较纯的乙醚制取无水乙醚时，可免去硫酸亚铁溶液洗涤。

（2）也可在100mL乙醚中加入4—5g无水氯化钙代替浓硫酸作干燥剂；并在下步操作中用五氧化二磷代替金属钠而制得合格的无水乙醚。

（3）乙醚沸点低（34.51℃），极易挥发（20℃时蒸气压为58.9kPa），且蒸气比空气重（约为空气的2.5倍），容易聚集在桌面附近或低凹处。当空气中含有1.85—36.5%的乙醚蒸气时，遇火即会发生燃烧爆炸。故在使用和蒸馏过程中，一定要谨慎小心，远离火源。尽量不让乙醚蒸气散发到空气中，以免造成意外。

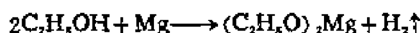
（4）如需要更纯的乙醚时，则在除去过氧化物后，应再用0.5%高锰酸钾溶液与乙醚共振摇，使其中含有的醛类氧化成酸，然后依次用5%氢氧化钠溶液、水洗涤，经干燥、蒸馏，再压入钠丝。

2．绝对乙醇(absolute ethyl alcohol)

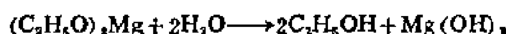
bp78.5 ℃，n_D^{20} 1.3611，d_4^{20} 0.7893

市售的无水乙醇一般只能达到99.5%的纯度，在许多反应中需用纯度更高的绝对乙醇，经常需自己制备。通常工业用的95.5%的乙醇不能直接用蒸馏法制取无水乙醇，因95.5%乙醇和

4.5%的水形成恒沸点混合物。要把水除去，第一步是加入氧化钙（生石灰）煮沸回流，使乙醇中的水与生石灰作用生成氢氧化钙，然后再将无水乙醇蒸出。这样得到无水乙醇，纯度最高约99.5%。纯度更高的无水乙醇可用金属镁或金属钠进行处理。

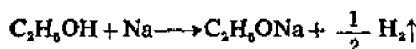


$$2C_2H_5OH + Mg \longrightarrow (C_2H_5O)_2Mg + H_2\uparrow$$

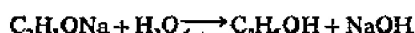


$$(C_2H_5O)_2Mg + 2H_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH + Mg(OH)_2$$

或



$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5ONa + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$



$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$$

［步骤］

（1）无水乙醇（含量99.5%）的制备

在500mL圆底烧瓶[1]中，放置200mL 95%乙醇和50 g生石灰[2]，用木塞塞紧瓶口，放置至下次实验[3]。

下次实验时，拔去木塞，装上回流冷凝管，其上端接一氯化钙干燥管，在水浴上回流加热2—3 h，稍冷后取下冷凝管，改成蒸馏装置。蒸去前馏分后，用干燥的吸滤瓶或蒸馏瓶作接受器，其支管接一氯化钙干燥管，使与大气相通。用水浴加热，蒸馏至几乎无液滴流出为止。称量无水乙醇的质量或量其体积，计算回收率。

（2）绝对乙醇（含量99.95%）的制备

① 用金属镁制取　在250mL的圆底烧瓶中，放置0.6 g干燥纯净的镁条，10mL 99.5%乙醇，装上回流冷凝管，并在冷凝管上端附加一只无水氯化钙干燥管。在沸水浴上或用火直接加热使达微沸，移去热源，立刻加入几粒碘片（此时注意不要振荡），顷刻即在碘粒附近发生作用，最后可以达到相当剧烈的程度。有时作用太慢则需加热，如果在加碘之后，作用仍不开始，则可再加入数粒碘（一般的讲，乙醇与镁的作用是缓慢的，如所用乙醇含水量超过0.5%则作用尤其困难）。待全部镁已经作用完毕后，加入100mL 99.5%乙醇和几粒沸石。回流1 h，蒸馏，产物收存于玻璃瓶中，用一橡皮塞或磨口塞塞住。

② 用金属钠制取　装置和操作同①，在250mL圆底烧瓶中，放置2 g金属钠[4]和100mL纯度至少为99%的乙醇，加入几粒沸石。加热回流30min后，加入4 g邻苯二甲酸二乙酯[5]，再回流10min。取下冷凝管，改成蒸馏装置，按收集无水乙醇的要求进行蒸馏。产品储于带有磨口塞或橡皮塞的容器中。

［注释］

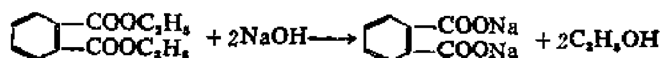
（1）本实验中所用仪器均需彻底干燥。由于无水乙醇具有很强的吸水性，故操作过程中和存放时必须防止水分浸入。

（2）一般用干燥剂干燥有机溶剂时，在蒸馏前应先过滤除去。但氧化钙与乙醇中的水反应生成的氢氧化钙，因在加热时不分解，故可留在瓶中一起蒸馏。

（3）若不放置，可适当延长回流时间。

（4）金属钠的使用见第四部分实验三十五注释（2）。

（5）加入邻苯二甲酸二乙酯的目的，是利用它和氢氧化钠进行如下反应：



$$C_6H_4(COOC_2H_5)_2 + 2NaOH \longrightarrow C_6H_4(COONa)_2 + 2C_2H_5OH$$

因此消除了乙醇和氢氧化钠生成乙醇钠与水的作用，这样制得的乙醇可达到极高的纯度。

3．无水甲醇（absolute methyl alcohol）

bp64.96℃，n_D^{20}1.3288，d_4^{20}0.7914

市售的甲醇，系由合成而来，含水量不超过0.5—1%。由于甲醇和水不能形成共沸点的混合物，为此可借高效的精馏柱将少量水除去。精制甲醇含有0.02%的丙酮和0.1%的水，一般已可应用。如要制得无水甲醇，可用镁的方法（见无水乙醇"）。若含水量低于0.1%，亦可用3A或4A型分子筛干燥。甲醇有毒，处理时应避免吸入其蒸气。

4．无水无噻吩苯(benzene)

bp80.1℃，n_D^{20}1.5011，d_4^{20}0.87865

普通苯含有少量的水（可达0.02%），由煤焦油加工得来的苯还含有少量噻吩(沸点84℃)，不能用分馏或分步结晶等方法分离除去。为制得无水、无噻吩的苯可采用下列方法：

在分液漏斗内将普通苯及相当苯体积15%的浓硫酸一起摇荡，摇荡后将混合物静置，弃去底层的酸液，再加入新的浓硫酸，这样重复操作直至酸层呈现无色或淡黄色，且检验无噻吩为止。分去酸层，苯层依次用水、10%碳酸钠溶液、水洗涤，用氯化钙干燥，蒸馏，收集80℃的馏分。若要高度干燥可加入钠丝（见"无水乙醚"）进一步去水。由石油加工得来的苯一般可省去除噻吩的步骤。

噻吩的检验：取5滴苯于小试管中，加入5滴浓硫酸及1—2滴1%α，β-吲哚醌-浓硫酸溶液，振荡片刻。如呈墨绿色或蓝色，表示有噻吩存在。

5．丙酮(acetone)

bp56.2℃，n_D^{20}1.3588，d_4^{20}0.7899

普通丙酮中往往含有少量水及甲醇、乙醛等还原性杂质，可用下列方法精制：

（1）用100mL丙酮中加入0.5g高锰酸钾回流，以除去还原性杂质，若高锰酸钾紫色很快消失，需要加入少量高锰酸钾继续回流，直至紫色不再消失为止。蒸出丙酮，用无水碳酸钾或无水硫酸钙干燥，过滤，蒸馏收集55—56.5℃的馏分。

（2）于100mL丙酮中加入4mL10%硝酸银溶液及35mL0.1mol/L氢氧化钠溶液，振荡10min，除去还原性杂质。过滤，滤液用无水硫酸钙干燥后，蒸馏收集55—56.5℃的馏分。

6．乙酸乙酯(ethyl acetate)

bp77.06℃，n_D^{20}1.3723，d_4^{20}0.9003

市售的乙酸乙酯中含有少量水、乙醇和醋酸，可用下述方法精制。

（1）于100mL乙酸乙酯中加入10mL醋酸酐，1滴浓硫酸，加热回流4h，除去乙醇及水等杂质，然后进行分馏。馏液用2—3g无水碳酸钾振荡干燥后蒸馏，最后产物的沸点为77℃，纯度达99.7%。

（2）将乙酸乙酯先用等体积5%碳酸钠溶液洗涤，再用饱和氯化钙溶液洗涤，然后用无水碳酸钾干燥后蒸馏。

7．二硫化碳(carbon disulfide)

bp46.25℃，n_D^{20}1.63189，d_4^{20}1.2661

二硫化碳为有较高毒性的液体（能使血液和神经中毒），它具有高度的挥发性和易燃性，所以使用时必须十分小心，避免接触其蒸气。一般有机合成实验中对二硫化碳要求不高，可在

普通二硫化碳中加入少量研碎的无水氯化钙，干燥后滤去干燥剂，然后在水浴中蒸馏收集。

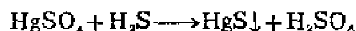
若要制得较纯的二硫化碳，则需将试剂级的二硫化碳用0.5%高锰酸钾水溶液洗涤3次，除去硫化氢，再用汞不断振荡除去硫，最后用2.5%硫酸汞溶液洗涤，除去所有恶臭（剩余的硫化氢），再经氯化钙干燥，蒸馏收集。其纯化过程的反应式如下：



$$3H_2S + 2KMnO_4 \longrightarrow 2MnO_2\downarrow + 3S\downarrow + 2H_2O + 2KOH$$



$$Hg + S \longrightarrow HgS\downarrow$$



$$HgSO_4 + H_2S \longrightarrow HgS\downarrow + H_2SO_4$$

8．氯仿(chloroform)

bp61.7℃，n_D^{20}1.4459，d_4^{20}1.4832

普通用的氯仿含有1%的乙醇，这是为了防止氯仿分解为有毒的光气，作为稳定剂加进去的。为了除去乙醇，可以将氯仿用一半体积的水振荡数次，然后分出下层氯仿，用无水氯化钙干燥数小时后蒸馏。

另一种精制方法是将氯仿与小量浓硫酸一起振荡两三次。每1000mL氯仿，用浓硫酸50mL。分去酸层以后的氯仿用水洗涤，干燥，然后蒸馏。除去乙醇的无水氯仿应保存于棕色瓶子里，并且不要见光，以免分解。

9．石油醚(petroleum)

石油醚为轻质石油产品，是低相对分子质量烃类(主要是戊烷和己烷)的混合物。其沸程为30—150℃，收集的温度区间一般为30℃左右，如有30—60℃、60—90℃、90—120℃等沸程规格的石油醚。石油醚中含有少量不饱和烃，沸点与烷烃相近，用蒸馏法无法分离，必要时可用浓硫酸和高锰酸钾把它除去。通常将石油醚用其体积十分之一的浓硫酸洗涤两三次，再用10%的硫酸加入高锰酸钾配成的饱和溶液洗涤，直至水层中的紫色不再消失为止。然后再用水洗，经无水氯化钙干燥后蒸馏。如要绝对干燥的石油醚则加入钠丝（见“无水乙醚”）。

10．吡啶(pyridine)

bp115.5℃，n_D^{20}1.5095，d_4^{20}0.9819

分析纯的吡啶含有少量水分，但已可供一般应用。如要制得无水吡啶，可与粒状氢氧化钾或氢氧化钠一同回流，然后隔绝潮气蒸出备用。干燥的吡啶吸水性很强，保存时应将容器口用石蜡封好。

11．*N,N*-二甲基甲酰胺(N,N-dimethyl formamide)

bp149—156℃，n_D^{20}1.4305，d_4^{20}0.9487

N,N-二甲基甲酰胺含有少量水分。在常压蒸馏时有些分解，产生二甲胺与一氧化碳。若有酸或碱存在时，分解加快，所以在加入固体氢氧化钾或氢氧化钠在室温放置数小时后，即有部分分解。因此，最好用硫酸钙、硫酸镁、氧化钡、硅胶或分子筛干燥，然后减压蒸馏、收集76℃/4.79kPa(36mmHg)的馏分。如其中含水较多时，可加入十分之一体积的苯，在常压及80℃以下蒸去水和苯，然后用硫酸镁或氧化钡干燥，再进行减压蒸馏。

N,N-二甲基甲酰胺中如有游离胺存在，可用2,4-二硝基氟苯产生颜色来检查。

12．四氢呋喃(tetrahydrofuran)

bp67℃(64.5℃)，n_D^{20}1.4050，d_4^{20}0.8892

四氢呋喃系具乙醚气味的无色透明液体，市售的四氢呋喃常含有少量水分及过氧化物。如

要制得无水四氢呋喃可与氢化锂铝在隔绝潮气下回流（通常1000mL约需2—4g氢化锂铝）除去其中的水和过氧化物，然后在常压下蒸馏，收集66℃的馏分。精制后的液体应在氮气氛中保存，如需较久放置，应加0.025%2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作抗氧剂。处理四氢呋喃时，应先用小量进行试验，以确定只有少量水和过氧化物，作用不致过于猛烈时，方可进行。

四氢呋喃中的过氧化物可用酸化的碘化钾溶液来试验。如过氧化物很多，应以另行处理为宜。

13．二甲亚砜(dimethyl sulfone)

bp189℃（mp18.5℃），n_D^{20}1.4783，d_4^{20}1.0954

二甲亚砜为无色、无嗅、微带苦味的吸湿性液体。常压下加热至沸腾可部分分解。市售试剂级二甲亚砜含水量约为1%，通常先减压蒸馏，然后用4A型分子筛干燥；或用氢化钙粉末搅拌4—8h，再减压蒸馏收集64—65℃/533Pa(4mmHg)馏分。蒸馏时，温度不宜高于90℃，否则会发生歧化反应生成二甲砜和二甲硫醚。二甲亚砜与某些物质混合时可能发生爆炸，例如，氢化钠、高碘酸或高氯酸镁等，应予注意。

14．二氧六环(dioxane)

bp101.5℃(mp12℃)，n_D^{20}1.4224，d_4^{20}1.0336

二氧六环作用与醚相似，可与水任意混合。普通二氧六环中含有少量二乙醇缩醛与水，久贮的二氧六环还可能含有过氧化物。

二氧六环的纯化，一般加入10%质量的浓盐酸与之回流3h，同时慢慢通入氮气，以除去生成的乙醛，冷至室温，加入粒状氢氧化钾直至不再溶解。然后分去水层，用粒状氢氧化钾干燥过夜后，过滤，再加金属钠加热回流数小时，蒸馏后压入钠丝保存。

15．1,2-二氯乙烷(1,2-dichloro ethane)

bp83.4℃，n_D^{20}1.4448，d_4^{20}1.2531

1,2-二氯乙烷为无色油状液体，有芳香味。溶于120份水中；可与水形成恒沸混合物，沸点72℃，其中含81.5%的1,2-二氯乙烷。可与乙醇、乙醚、氯仿等相混溶。在结晶和提取时是极有用的溶剂，比常用的含氯有机溶剂更为活泼。

一般纯化可依次用浓硫酸、水、稀碱溶液和水洗涤，用无水氯化钙干燥或加入五氧化二磷分馏即可。

Ⅵ．多步骤合成及配套实验目录

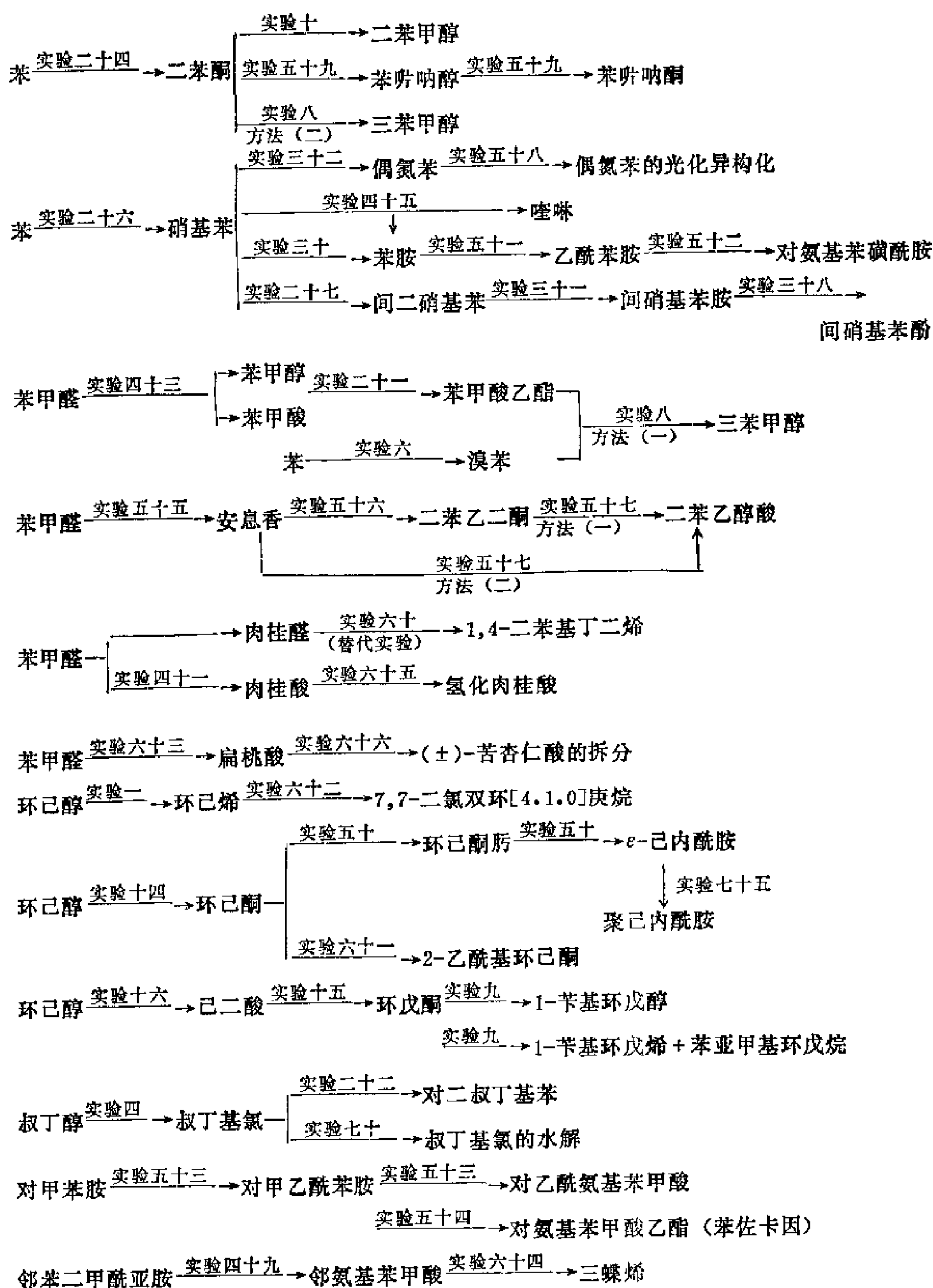
乙醇 —实验二→ 溴乙烷 —实验七（替代实验）→ 2-甲基-2-丁醇

乙醇 —实验十八→ 乙酸乙酯 —实验三十五→ 乙酰乙酸乙酯 —实验三十六→ 4-苯基-2-丁酮

正丁醇 —实验三→ 正溴丁烷 —实验七→ 2-甲基-2-己醇

苯 —实验二十三→ 苯乙酮 —实验三十四→ 苯亚甲基苯乙酮

苯乙酮 —实验六十七→ α-苯乙胺 —实验六十八→ (±)-α-苯乙胺的拆分


苯
实验二十四
二苯酮
实验十
二苯甲醇
实验五十九
苯频哪醇
实验五十九
苯频哪酮
实验八
方法（二）
三苯甲醇
苯
实验二十六
硝基苯
实验三十二
偶氮苯
实验五十八
偶氮苯的光化异构化
实验四十五
喹啉
实验三十
苯胺
实验五十一
乙酰苯胺
实验五十二
对氨基苯磺酰胺
实验二十七
间二硝基苯
实验三十二
间硝基苯胺
实验三十八
间硝基苯酚
苯甲醛
实验四十三
苯甲醇
苯甲酸
实验二十一
苯甲酸乙酯
实验八
方法（一）
三苯甲醇
苯
实验六
溴苯
苯甲醛
实验五十五
安息香
实验五十六
二苯乙二酮
实验五十七
方法（一）
二苯乙醇酸
实验五十七
方法（二）
苯甲醛
肉桂醛
实验六十
（替代实验）
1,4-二苯基丁二烯
实验四十一
肉桂酸
实验六十五
氢化肉桂酸
苯甲醛
实验六十三
扁桃酸
实验六十六
(±)-苦杏仁酸的拆分
环己醇
实验一
环己烯
实验六十二
7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷
环己醇
实验十四
环己酮
实验五十
环己酮肟
实验五十
ε-己内酰胺
实验七十五
聚己内酰胺
实验六十一
2-乙酰基环己酮
环己醇
实验十六
己二酸
实验十五
环戊酮
实验九
1-苄基环戊醇
实验九
1-苄基环戊烯＋苯亚甲基环戊烷
叔丁醇
实验四
叔丁基氯
实验二十二
对二叔丁基苯
实验七十
叔丁基氯的水解
对甲苯胺
实验五十三
对甲乙酰苯胺
实验五十三
对乙酰氨基苯甲酸
实验五十四
对氨基苯甲酸乙酯（苯佐卡因）
邻苯二甲酰亚胺
实验四十九
邻氨基苯甲酸
实验六十四
三蝶烯

Ⅵ. 实验中基本操作一览表

	实验名称	基本操作																		备注	实验学时
		熔点测定	重结晶			回流	蒸馏	分液漏斗使用	滴液漏斗使用	机械搅拌	无水操作	水蒸气蒸馏	减压蒸馏	涉及气体的操作	简单分馏	水分离器使用	薄层层析	柱层析	气相色谱		
			水	有机溶剂	混合溶剂																
基本操作训练	简单玻璃工																				5
	熔点测定及温度计校正	✓																			6—8
	蒸馏及沸点的测定						✓														4
	重结晶及过滤（一）		✓																		3
	重结晶及过滤（二）			✓	✓																3
	简单分馏														✓						4
	萃取	✓					✓	✓													4
	薄质色谱																✓				4
	柱色谱																	✓			6—8
	纸色谱																			纸色谱	4
	环已烯						✓	✓							✓						4
	溴乙烷						✓	✓	✓												4
	正溴丁烷						✓	✓	✓					✓							6
	叔丁基氯																				2—3
	1,2-二溴乙烷						✓	✓	✓					✓							6—8
	溴苯					✓	✓	✓	✓		✓			✓							6
	2-甲基-2-已醇					✓		✓	✓	✓	✓										6
	三苯甲醇（一）	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					✓				8—10
	三苯甲醇（二）	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					✓				8—10
	1-苄基环戊醇的制备及脱水	✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓							✓		10—12
	二苯甲醇（一）	✓		✓																	2—3
	二苯甲醇（二）	✓		✓																	2—3
	乙醇的生物合成														✓						4
	乙醚						✓	✓	✓												4—6
	正丁醚					✓		✓								✓					6
	环已酮						✓	✓	✓												4—6

续表

实验名称	基本操作																		备注	实验学时
	熔点测定	重结晶			回流	蒸馏	分液漏斗使用	滴液漏斗使用	机械搅拌	无水操作	水蒸气蒸馏	减压蒸馏	涉及气体的操作	简单分馏	分水器使用	薄层层析	柱层析	气相色谱		
		水	有机溶剂	混合溶剂																
环戊酮						✓	✓													4
已二酸（一）	✓	✓						✓					✓							3—4
已二酸（二）	✓	✓							✓											3—4
对硝基苯甲酸	✓			✓	✓			✓	✓											5—6
乙酸乙酯（一）						✓	✓	✓										✓		6
乙酸乙酯（二）					✓	✓	✓											✓		
乙酸异戊酯					✓	✓	✓											✓		5—6
乙酰水杨酸	✓		✓																	4
苯甲酸乙酯					✓	✓	✓								✓					5—6
对二叔丁基苯	✓		✓				✓			✓			✓							4
苯乙酮					✓	✓	✓	✓		✓										6
二苯酮（一）							✓	✓	✓			✓	✓							8
二苯酮（二）							✓	✓	✓			✓	✓							8
乙酰二茂铁	✓		✓													✓				4—6
硝基苯						✓	✓	✓	✓											4
间二硝基苯（一）	✓		✓										✓							4
间二硝基苯（二）	✓		✓																半微量制备和封管操作	2—3
邻硝基苯酚和对硝基苯酚（一）	✓			✓				✓			✓									8—10
邻硝基苯酚和对硝基苯酚（二）	✓			✓			✓	✓												7—8
2-硝基-1,3-苯二酚	✓			✓							✓									4
苯胺					✓	✓	✓				✓									6—8
间硝基苯胺	✓			✓	✓	✓														4
偶氮苯	✓		✓		✓															4
2-乙基-2-己烯醛							✓	✓	✓			✓								6
苯亚甲基苯乙酮	✓		✓					✓	✓											
乙酰乙酸乙酯					✓		✓					✓								6—8
4-苯基-2-丁酮	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓											10—12
对（邻）氯甲苯						✓	✓	✓											低温反应	6—8

续表

实验名称	基本操作																		备注	实验学时
	熔点测定	重结晶			回流	蒸馏	分液漏斗使用	滴液漏斗使用	机械搅拌	无水操作	水蒸气蒸馏	减压蒸馏	涉及气体的操作	简单分馏	分水器使用	薄层层析	柱层析	气相色谱		
		水	有机溶剂	混合溶剂																
间硝基苯酚	✓	✓						✓												4—6
甲基橙	✓	✓						✓											低温反应	4—6
甲基红	✓		✓																低温反应	4—6
肉桂酸 (一)	✓			✓	✓															4
肉桂酸 (二)	✓			✓	✓															4
香豆素-3-羧酸	✓	✓			✓															6—8
苯甲醇和苯甲酸	✓	✓				✓	✓													8
呋喃甲醇和呋喃甲酸	✓	✓				✓	✓													8
喹啉					✓	✓	✓				✓									8
8-羟基喹啉	✓			✓	✓						✓								升华	6—8
内型-降冰片烯-顺-5,6-二羧酸酐	✓													✓						2—3
3,6-二氧桥-1,2,3,4-四氢苯-1,2-二甲酸酐	✓																			2
邻氨基苯甲酸	✓	✓																		5—6
ε-己内酰胺	✓		✓				✓	✓	✓			✓								8—10
乙酰苯胺 (一)	✓	✓											✓							4
乙酰苯胺 (二)	✓	✓											✓							2—3
对氨基苯磺酰胺	✓	✓			✓			✓					✓							6—8
对氨基苯甲酸	✓	✓			✓															6—8
对氨基苯甲酸乙酯	✓			✓	✓		✓													4—6
安息香的辅酶合成	✓	✓																		4
二苯基乙二酮	✓			✓	✓															4
二苯乙醇酸 (一)	✓	✓			✓															4
二苯乙醇酸 (二)	✓	✓																		4

续表

实验名称	基本操作																		备注	实验学时
	熔点测定	重结晶			回流	蒸馏	分液漏斗使用	滴液漏斗使用	机械搅拌	无水操作	水蒸气蒸馏	减压蒸馏	涉及气体的操作	简单分馏	分水器使用	薄层层析	柱层析	气相色谱		
		水	有机溶剂	混合溶剂																
偶氮苯的光化异构化																✓				2
苯叶呐醇和苯叶呐酮(一)	✓																			2
苯叶呐醇和苯叶呐酮(二)	✓				✓		✓			✓										4
1,2-二苯乙烯	✓				✓		✓	✓	✓											8
2-乙酰基环己酮					✓		✓	✓	✓			✓			✓					10—12
7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷							✓	✓	✓			✓							电磁搅拌	6—8
扁桃酸	✓			✓			✓	✓	✓											6—8
三蝶烯	✓		✓		✓	✓		✓												4
氢化肉桂酸	✓												✓						电磁搅拌纸层析	4—6
外消旋苦杏仁酸的拆分	✓		✓		✓		✓												旋光仪的使用	8
α-苯乙胺					✓	✓	✓	✓			✓									8
α-苯乙胺的拆分					✓	✓	✓												旋光仪的使用	4—6
亲核取代反应——亲核试剂的竞争					✓		✓											✓	折光率的测定	8
叔丁基氯的水解																			中和滴定	6—8
从茶叶中提取咖啡因(一)	✓				✓	✓													脂肪萃取器使用，升华	4—6
从茶叶中提取咖啡因(二)	✓			✓	✓		✓													4—6
菠菜色素的提取和色素分离							✓									✓	✓		紫外光谱测定	8
从烟叶中提取烟碱	✓			✓			✓													3
2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)	✓		✓	✓			✓	✓												6—8
聚己内酰胺																			封管操作	2
文献实验																				

Ⅶ. 有机化学文献和手册中常见的英文缩写

aa	acetic acid	醋酸
abs	absolute	绝对的
ac	acid	酸
Ac	acetyl	乙酰基
ace	acetone	丙酮
al	alcohol	醇（通常指乙醇）
alk	alkali	碱
Am	amyl[pentyl]	戊基
amor	amorphous	无定形的
anh	anhydrous	无水的
aqu	aqueous	水的，含水的
as	asymmetric	不对称的
atm	atmosphere	大气，大气压
b	boiling	沸腾
bipym	bipyramidal	双锥体的
bk	black	黑（色）
bl	blue	蓝（色）
br	brown	棕（色），褐（色）
bt	bright	嫩（色），浅（色）
Bu	butyl	丁基
bz	benzene	苯
c	cold	冷的（塑料表面）无光（彩）
c	percentage concetration	百分（比）浓度
chl	chloroform	氯仿
co	columns	柱、塔、列
col	colorless	无色
comp	compound	化合物
con	concentrated	浓的
cor	corrected	正确的、校正
cr	crystals	结晶、晶体
cy	cyclohexane	环己烷
d	decomposses	分解
dil	diluted	稀释、稀的
diox	dioxane	二噁烷、二氧杂环己烷
distb	distillable	可蒸馏的
dk	dark	黑暗的、暗（颜色）
dlq	deliquescent	潮解的，易吸湿气的
DMF	dimethyl formamide	二甲基甲酰胺
eff	efflorescent	风化的，起霜的

Et	ethyl	乙基
eth	ether	醚、(二)乙醚
exp	explodes	爆炸
extrap	extrapolated	外推（法）
et. ac.	ethyl acetate	乙酸乙酯
fl	flakes	絮片体
flr	fluorescent	荧光的
fr	freezes	冻、冻结
fr. p.	freezing point	冰点、凝固点
fum	fuming	发烟的
gel	gelatinous	胶凝的
gl	glacial	冰的
gold	golden	(黄)金的、金色的
gr	green	绿的、新鲜的
gran	granular	粒状
gy	gray	灰（色）的
glyc	glycerin	甘油
h	hot	热
hex	hexagonal	六方形的
hp	heptane	庚烷
hing	heating	加热的
hx	hexane	已烷
hyd	hydrate	水合物
hyg	hygroscopic	收湿的
i	insoluble	不溶（解）的
i	iso-	异
ign	ignites	点火、着火
in	inactine	不活泼的、不旋光的
inflam	inflammable	易燃的
infus	infusible	不熔的
irid	iridescent	虹彩的
la	large	大的
lf	leaf	薄片、页
lig	ligron	石油英
liq	liquid	液体、液态的
lo	long	长的
lt	light	光、明(朗)的、轻的、浅(色)的
m	melting	熔化
m	meta	间位(有机物命名)、偏(无机酸)
mol	monoclinic	单斜（晶）的
Me	methyl	甲基
met	metallic	金属的

mior　microscopic　显微(镜)的、微观的

min　mincral　矿石、无机的

mod　modification　(变)体、修改、限制

mut　mutarotatory　变旋光（作用）

n　normal chain refractive index　正链、折光率

nd　needles　针状结晶

o　ortho-　正、邻（位）

oct　octahedral　八面的

og　orange　橙色的

ord　ordinary　普通的

org　organic　有机的

orh　orthorhombic　斜方（晶）的

os　orgamic solvents　有机溶剂

p　para-　对（位）

pa　pale　苍（色）的

par　partial　部分的

peth　petroleum ether　石油醚

pk　pink　桃红

Ph　phenyl　苯基

pl　plates　板、片、极板

pr　prisms　棱镜、棱柱体、三棱形

pr　propyl　丙基

purp　purple　红紫（色）

pw　powder　粉末、火药

pym　pyramids　棱锥形、角锥

rac　racemic　外消旋的

rect　rectangular　长方（形）的

res　resinous　树脂的

rh　rhombic　正交（晶）的

rhd　rhombodral　菱形的、三角晶的

s　soluble　可溶解的

s　secondary　仲、第二的

sc　scales　秤、刻度尺、比例尺

sf　softens　软化

sh　shoulder　肩

silv　silvery　银的、银色的

sl　slightly　轻微的

so　solid　固体

sol　solution　溶液，溶解

solv　solvent　溶剂，有溶解力的

sph　sphenoidal　半面晶形的

st	stable	稳定的
sub	sublimes	升华
suc	supercooled	过冷的
sulf	sulfuric acid	硫酸
sym	symmetrical	对称的
syr	syrup	浆、糖浆
t	tertiary	特某基、叔、第三的
ta	tablets	平片体
tcl	triclinic	三斜（晶）的
tet	tetrahedron	四面体
tetr	tetragonal	四方（晶）的
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
to	toluene	甲苯
tr	transparent	透明的
trg	trigonal	三角的
undil	undiluted	未稀释的
uns	unsymmetrical	不对称的
unst	unstable	不稳定的
vac	vacuum	真空
var	variable	蒸汽
vic	vicinal	连(1,2,3或1,2,3,4)
visc	viscous	粘(滞)的
volat	volatile 或 volatilises	挥发(性)的
vt	violet	紫色
w	water	水
wh	white	白(色)的
wr	warm	温热的、(加)温
wx	waxy	蜡状的
ye	yellow	黄(色)的
xyl	xylene	二甲苯

Ⅹ. 危险化学药品的使用与保存

化学工作者经常使用各种各样的化学药品进行工作。根据常用的一些化学药品的危险性，大体可分为易燃、易爆和有毒三类，现分述如下：

一、易燃化学药品

可燃气体：氢、乙胺、氯乙烷、乙烯、煤气、氢气、氧气、硫化氢、甲烷、氯甲烷、二氧化硫等。

易燃液体：汽油、乙醚、乙醛、二硫化碳、石油醚、苯、甲苯、二甲苯、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、乙醇等。

易燃固体：红磷、三硫化二磷、萘、镁、铝粉等。黄磷为自燃固体。

从上列可以看出，大部分有机溶剂，均为易燃物质，如使用或保管不当，极易引起燃烧事

故，故需特别注意，有关注意事项，本书实验室一般知识部分及有关章节已经叙述。

二、易爆炸化学药品

气体混合物的反应速率随成分而异，当反应速率达到一定限度时，即会引起爆炸（易燃气体爆炸极限见表1.2）。

经常使用的乙醚，不但其蒸气能与空气或氧混合，形成爆炸混合物，放置陈久的乙醚被氧化生成的过氧化物在蒸馏时也会引起爆炸。此外四氢呋喃等环醚亦会因产生过氧化物而引起爆炸。

某些以较高速度进行的放热反应，因生成大量气体也会引起爆炸并伴随着发生燃烧。

一般说来，易爆物质大多含有以下结构或官能团：

—O—O—	臭氧、过氧化物
—O—Cl	氯酸盐、高氯酸盐
=N—Cl	氮的氯化物
—N=O	亚硝基化合物
—N=N—	重氮及叠氮化合物
—N=C	雷酸盐
$—NO_2$	硝基化合物（三硝基甲苯、苦味酸盐）
—C≡C—	乙炔化合物（乙炔金属盐）

自行爆炸的有：高氯酸铵、硝酸铵、浓高氯酸、雷酸汞、三硝基甲苯……

混合发生爆炸的有：

（1）高氯酸+酒精或其它有机物；

（2）高锰酸钾+甘油或其它有机物；

（3）高锰酸钾+硫酸或硫；

（4）硝酸+镁或碘化氢；

（5）硝酸铵+酯类或其它有机物；

（6）硝酸铵+锌粉+水；

（7）硝酸盐+氯化亚锡；

（8）过氧化物+铝+水；

（9）硫+氧化汞；

（10）金属钠或钾+水。

氧化物与有机物接触，极易引起爆炸。在使用浓硝酸、高氯酸及过氧化氢等时，必须特别注意。

防止爆炸除本书第一部分已叙述的知识外，还必须注意以下几点：

（1）进行可能爆炸的实验，必须在特殊设计的防爆炸地方进行；使用可能发生爆炸的化学药品时，必须做好个人防护，戴面罩或防护眼镜，在不碎玻璃通风橱中进行操作；并设法减少药品用量或浓度，进行小量试验。对不了解性能的实验，切勿大意。

（2）苦味酸须保存在水中，某些过氧化物（如过氧化苯甲酰）必须加水保存。

（3）易爆炸残渣必须妥善处理，不得任意乱丢。

三、有毒化学药品

我们日常接触的化学药品，有的是剧毒，使用时必须十分谨慎；有的药品长期接触或接触过多，也会引起急性或慢性中毒，影响健康。但只要掌握使用毒物的规则和防护措施，则可避免或把中毒机会减少到最低程度，并且培养起敢于使用毒物的素养和勇气。

有毒化学药品通常由下列途径侵入人体：

（1）由呼吸道侵入。故有毒实验必须在通风橱内进行，并经常注意室内空气流畅。

（2）由皮肤粘膜侵入。眼睛的角膜对化学药品非常敏感，故进行实验时，必须戴防护眼镜；进行实验操作时，注意勿使药品直接接触皮肤，手或皮肤有伤口时更须特别小心。

（3）由消化道侵入。这种情况不多，为防止中毒，任何药品不得用口尝味，严禁在实验室用食，实验结束后必须洗手。

有毒化学药品如下：

1．有毒气体：溴、氯、氟、氰氢酸、氟化氢、溴化氢、氯化氢、二氧化硫、硫化氢、光气、氨、一氧化碳等均为窒息性或具刺激性气体。在使用以上气体或进行有以上气体产生的实验，必须在通风良好的通风橱中进行，并设法吸收有毒气体减少环境污染。如遇大量有害气体逸至室内，应立即关闭气体发生装置，迅速停止实验，关闭火源、电源，离开现场。如发生伤害事故，应视情况及时加以处理。

2．强酸和强碱：硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾等均刺激皮肤，有腐蚀作用，造成化学烧伤。吸入强酸烟雾，刺激呼吸道，使用时应倍加小心，并严格按规定的操作进行。

3．无机化学药品

氰化物及氰氢酸：毒性极强、致毒作用极快，空气中氰化氢含量达万分之三，数分钟内即可致人死亡，使用时须特别注意。氰化物必须密封保存；要有严格的领用保管制度，取用时必须戴口罩、防护眼镜及手套，手上有伤口时不得进行使用氰化物的试验；研碎氰化物时，必须用有盖研体，在通风橱进行（不抽风）；使用过的仪器、桌面均得亲自收拾，用水冲净；手及脸亦应仔细洗净；实验服可能污染，必须及时换洗。

汞：室温下即能蒸发，毒性极强，能导致急性或慢性中毒。使用时必须注意室内通风；提纯或处理，必须在通风橱内进行；如果泼翻，可用水泵减压收集，尽可能收集完全。无法收集的细粒，可用硫黄粉、锌粉或三氯化铁溶液清除。

溴：液溴可致皮肤烧伤，蒸气刺激粘膜，甚至可使眼睛失明。应用时必须在通风橱中进行；盛溴的玻璃瓶须密塞后放在金属罐中，妥为存放，以免撞倒或打翻；如泼翻或打破，应立即用砂掩盖；如皮肤灼伤立即用稀乙醇洗或多量甘油按摩，然后涂以硼酸凡士林。

金属钠、钾：遇水即发生燃烧爆炸，使用时须小心。钠、钾应保存在液体石蜡或煤油中，装入铁罐中盖好，放在干燥处。

4．有机化学药品

有机溶剂：有机溶剂均为脂溶性液体，对皮肤粘膜有刺激作用，对神经系统有选择作用。如苯，不但刺激皮肤，易引起顽固湿疹，对造血系统及中枢神经系统均有严重损害。再如甲醇对视神经特别有害。在条件许可情况下，最好用毒性较低的石油醚、醚、丙酮、甲苯、二甲苯代替二硫化碳、苯和卤代烷类。

硫酸二甲酯：吸入及皮肤吸收均可中毒，且有潜伏期，中毒后感到呼吸道灼痛，对中枢神

经影响大，滴在皮肤上能引起坏死、溃疡，恢复慢。

芳香硝基化合物：化合物所含硝基愈多毒性愈大，在硝基化合物中增加氯原子，亦将增加毒性。此类化合物的特点是能迅速被皮肤吸收，中毒后引起顽固性贫血及黄疸病，刺激皮肤引起湿疹。

苯酚：能够灼伤皮肤，引起坏死或皮炎，沾染后应立即用温水及稀酒精洗。

生物碱：大多数具强烈毒性，皮肤亦可吸收，少量可导致危险中毒甚至死亡。

致癌物：很多的烷基化剂，长期摄入体内有致癌作用，应予注意。其中包括硫酸二甲酯、对甲苯磺酸甲酯，N-甲基-N-亚硝基脲素、亚硝基二甲胺、偶氮乙烷以及一些丙烯酯类等。一些芳香胺类，由于在肝脏中经代谢而生成N-羟基化合物而具有致癌作用，其中包括2-乙酰氨基芴、4-乙酰氨基联苯、2-乙酰氨基苯酚、2-萘胺、4-二甲氨基偶氮苯等。部分稠环芳香烃化合物，如3,4-苯并蒽、1,2,5,6-二苯并蒽和9-及10-甲基-1,2-苯并蒽等，都是致癌物，而9,10-二甲基-1,2-苯并蒽则属于强致癌物。

使用有毒药品时必须小心，了解其性质与使用方法。不要玷污皮肤、吸入蒸气及溅入口中。最好在通风橱内操作，必要时戴防护眼镜及手套，小心开启瓶塞或安瓿，以免破损散出。使用过的仪器，应亲自冲洗干净，残渣废料丢在废物缸内。经常保持实验室及台面整洁，也是避免发生事故的重要措施。实验结束后必须养成洗手的习惯。手上抹少许油脂，保持皮肤润滑，对保护皮肤也很有好处。

X．主要参考书目

[1] 北京大学化学系有机教研室编，《有机化学实验》，北京大学出版社，1990年

[2] 谷珉珉、贾韵仪、姚子鹏编著，《有机化学实验》，复旦大学出版社，1991年

[3] 曾昭琼主编，《有机化学实验》，第二版，高等教育出版社，1987年

[4] 周科衍、吕俊民主编，《有机化学实验》，第二版，高等教育出版社，1984年

[5] 许遵乐、刘标汉主编，《有机化学实验》，中山大学出版社，1988年

[6] L. F. 费歇尔，L. 威廉森著，《有机实验》，左育民等译，高等教育出版社，1980年

[7] 《有机化学实验技术》编写组编，《有机化学实验技术》，科学出版社，1978年

[8] Vogel's Elementary Practical Organic Chemistry 1 Preprations, 3-rd Ed, Longman London and New York, 1980

[9] Roger Adams et al.,Laborotory Experiments in Organic Chemistry, 7-th Ed, Macmillan publishing Co., Inc. Couier Macmillan Publishers,1979

[10] D. L. Pavia et al.,Introduction to Organic Laborotory Techniques, 2-nd Ed, Saunders College Publishilg, 1982
该书第一版已由丁新腾译，科学出版社，1985年

[11] Roston M. Roberts et al., Modern Experimental Organic Chemistry, 4-th Ed, Saunders College Publishing, 1985

[12] Clark F. Most, Jr., Experimental Organic Chemistry, John Wiley and Sons, 1988

[13] Charles F. wilcox, Jr., Experimental Organic Chemistry, Macmillan Publishing Company, New York, 1988

[14] H. Dupount Durst, George W. Gokel, Experimental Organic Chemistry, 2-nd Ed, Mcgraw-Hill book Company, 1987